ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

POUR

LE CONCOURS D'AGRÉGATION

S'OUVRANT A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS LE 18 JANVIER 1869

DES ALCALIS ORGANIQUES

PAR

EDME-ALFRED BOURGOIN

Pharmacien de première classe
Docteur ès-sciences physiques, Docteur en médecine
Ancien interne et lauréat des hôpitaux de Paris
Lauréat de la Société de pharmacie de Paris
Pharmacien en chef de l'hôpital des Enfants-Malades
Membre de plusieurs sociétés savantes.

PARIS
CUSSET ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE
26, RUE RACINE, 26

1869

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

POUR

LE CONCOURS D'AGRÉGATION

S'OUVRANT A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS LE 18 JANVIER 1869

DES ALCALIS ORGANIQUES

PAR

EDME-ALFRED BOURGOIN

Pharmacien de première classe
Docteur ès-sciences physiques, Docteur en médecine
Ancien interne et lauréat des hôpitaux de Paris
Lauréat de la Société de pharmacie de Paris
Pharmacien en chef de l'hôpital des Enfants-Malades
Membre de plusieurs sociétés savantes.





PARIS
CUSSET ET Cᵉ, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE
26, RUE RACINE, 26

1869

66

JUGES DU CONCOURS :

MM.

BRONGNIART, Membre de l'Institut, Président.

BUSSY, Membre de l'Institut, Directeur de l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

REGNAULD, Professeur de pharmacologie à l'École de Médecine de Paris.

CHATIN, Professeur de botanique à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

BERTHELOT, Professeur de chimie organique au Collége de France et à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

BUIGNET, Professeur de physique à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

A. MILNE-EDWARDS, Professeur de zoologie à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

JUGES SUPPLÉMENTAIRES :

MM.

LE CANU,
CHEVALLIER,
PLANCHON, } Professeurs à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

BOUCHARDAT, Professeur d'hygiène à l'École de Pharmacie de Paris.

CANDIDATS ADMIS AU CONCOURS.

MM. les Docteurs :

BOURGOIN,
FRÉMINEAU,
JUNGFLEISCH,
MARCHAND,
LEROUX.

DES ALCALIS ORGANIQUES.



DÉVELOPPEMENTS HISTORIQUES ET MODES GÉNÉRAUX DE PRÉPARATION.

La première série des *Annales de chimie et de physique*, série qui commence en 1789 et finit en 1816, ne fait pas mention des alcaloïdes ou bases organiques salifiables. Des recherches assez importantes avaient cependant été faites pendant cette période dans cette direction, et il serait injuste de les passer sous silence, mais elles fixèrent peu l'attention des chimistes. Il faut attribuer cette circonstance moins à l'imperfection des méthodes dont on pouvait disposer pour arriver au but, qu'à l'incertitude qui régnait dans la science sur la notion des principes immédiats et sur les fonctions chimiques qu'ils pouvaient remplir, puisqu'il suffisait d'appliquer aux corps qui vont nous occuper des méthodes générales de préparation analogues à celles qui avaient servi à l'illustre Scheele pour isoler les acides organiques.

Dès l'année 1792, Fourcroy examine un quinquina de Saint-Domingue (1). Ayant fait macérer cette précieuse

(1) *Annales de Chimie*, T. 8, p. 115.

écorce dans l'eau, il observe « que cette macération semble « verdir le papier de tournesol et que l'eau de chaux « donne lieu à un précipité verdâtre (1). » Il prépare ensuite une série de décoctions, et cherche en vain, dans les liquides la présence de l'acide gallique. Il résume son analyse en disant que le quinquina est formé d'une substance soluble dans l'alcool, d'un mucilage, d'une poudre rouge, d'une matière d'apparence saline, enfin de flocons insolubles dans l'eau. A l'exemple de Geoffroy et de Neumann, l'auteur s'attache à l'étude des produits fournis par la distillation, de telle sorte que la cinchonine et la quinine lui échappent complétement. Cependant, dans un second mémoire, Fourcroy prophétise la découverte des alcaloïdes, car il exprime l'espoir « que ses recherches amè« neront sans doute un jour la découverte d'une substance « antipériodique, fébrifuge, qui, une fois connue, pourra « être extraite dans d'autres végétaux. » Il engage les chimistes « à entreprendre des travaux analogues sur l'o« pium, le camphre, les cantharides, les plantes anti« scorbutiques, les plantes narcotiques, les dépurantes et « les vireuses (2). »

Cet appel est entendu, et dans la même année Ch. Berthollet répète les expériences de Fourcroy sur le quinquina : « en mêlant, dit-il, des décoctions de quinquina « avec de l'eau de chaux, on obtient un précipité blanc « qui paraît être de la magnésie combinée dans l'écorce « à de l'acide muriatique (3). » A la fin de la communication, il ajoute, mais sans remplir sa promesse, qu'il se propose de revenir sur ce précipité et sur la poudre rougeâtre qui se dépose par le refroidissement, « poudre à

(1) *Loco cit.*, p. 129.
(2) *Annales de Chimie*, T. 9, p. 28 et 29.
(3) *Annales de Chimie*, T. 16, p. 176. Lettre à L. Berthollet.

« laquelle il faut attribuer les effets les plus marqués. »

En 1806, Vauquelin reprend l'analyse des quinquinas, et publie sur cette écorce le plus beau travail de tous ceux qui ont été faits jusqu'à Pelletier et Caventou. Il examine sur un grand nombre d'infusions faites avec toutes les espèces connues, l'action successive du tannin, de la colle de poisson, du sulfate de fer, de l'oxalate d'ammoniaque : « Le principe que précipite la noix de galle et « l'infusion de chêne est fébrifuge....., il a une saveur « amère, est moins soluble dans l'eau que dans l'alcool, « précipite aussi l'émétique, mais non la colle forte, et « fournit de l'ammoniaque à la distillation (1). »

Vauquelin fait ensuite remarquer que si les bons quinquinas, comme le veut Seguin (2), possèdent la propriété de précipiter l'infusion de tan, il y a plusieurs espèces de quinquinas véritables qui ne précipitent pas par ce réactif, et qui cependant guérissent la fièvre. Quoiqu'il en soit, il est évident, d'après ce qui précède, que l'auteur a eu entre les mains les alcaloïdes du quinquina combinés au tannin, mais comme il n'a examiné que des produits impurs il n'a su isoler ces principes et les caractériser.

L'opium à son tour, en raison de ses propriétés énergiques et bien caractérisées, ne tarda pas à attirer l'attention des pharmaciens et des chimistes. Derosne et Gehlen (3), Josse, Dubuc, Khun, Accarie, Proust, Baumé, Deyeux, Nysten, etc., examinaient sa nature et cherchaient soit à isoler son principe stupéfiant, soit à enlever à ses préparations son principe narcotique.

Dès 1802, Derosne obtenait un sel d'opium, principe cristallisable auquel il attribua, mais sans y attacher d'im-

---

(1) *Annales de Chimie,* T. 59, p. 161.

(2) *Sur le Quinquina,* Mémoire lu à l'Institut en 1803.

(3) *Annales de Litt. étrangère,* T. 2.

portance, des propriétés alcalines. Deux ans après, Séguin reprend cette étude et précipite un soluté d'opium par les alcalis : « La dissolution alcoolique de ce précipité me « donna par le refroidissement des cristaux blanchâtres « et prismatiques que je purifiai par des dissolutions et « des cristallisations répétées dans de nouvel alcool... Ces « cristaux sont insolubles dans l'eau froide et dans l'eau « chaude, mais solubles à chaud dans l'alcool qui acquiert « alors de l'amertume et verdit légèrement le sirop de « violette... Ils se dissolvent de même dans les acides, « donnent par la distillation à feu nu du carbonate d'am- « moniaque, une matière huileuse et un charbon qui ne « contient rien de minéral..., d'où il résulte que cette « substance cristalline ne peut être considérée que comme « une nouvelle matière végéto-animale toute particu- « lière (1). »

Il est évident d'après ce passage que la découverte de la morphine doit être attribuée à Séguin et non à Serturner, comme on l'enseigne dans tous les livres classiques. Séguin a eu seulement le tort de ne pas imposer un nom au corps qu'il venait d'isoler et de n'avoir pas assez insisté sur ses propriétés alcalines. Il n'en donne pas moins avec une scrupuleuse exactitude tous les caractères essentiels de son principe cristallin : « Les acides, dit-il, le dis- « solvent, et cette solution amère est précipitée par tous les « alcalis, dont aucun ne jouit de la propriété de le dis- « soudre (2). » Enfin, « il fait judicieusement remarquer « que si ce principe est insoluble dans l'eau et se ren- « contre néanmoins dans le marc d'opium, c'est qu'il est « uni à un acide nouveau qui jouit de la curieuse propriété

(1) *Annales de Chimie*, T. 92, p. 227. Mémoire lu à l'Institut le 24 décembre 1804.

(2) *Loco cit.*, p. 228.

« de donner une couleur rouge à nne dissolution de sul-
« fate de fer vert, et même un précipité dans une solu-
« tion concentrée. »

J'insiste sur le mémoire de Séguin, car il est d'une admirable netteté, à tel point qu'il semble écrit d'hier, et il est indubitable qu'il faut attribuer à ce savant la découverte de la morphine, puisque le travail de Sertuerner, calqué en quelque sorte sur celui de Séguin et même moins exact, est postérieur à ce dernier de plusieurs années.

En effet, c'est en 1817 seulement que Sertuerner publia le résultat définitif de ses recherches sur l'opium. L'auteur traite le soluté d'opium par l'ammoniaque et obtient des cristaux grenus qu'il purifie avec le plus grand soin ; « Ces cristaux étant lavés à plusieurs reprises sont la mor-
« phine, la partie efficace de l'opium, combinée à un
« peu d'extractif et d'acide méconique... C'est une base
« alcaline, substance très-singulière qui semble se rap-
« procher de l'ammoniaque (1). »

Cette substance est la même que celle qui a été décrite par Séguin ; mais Sertuerner a eu le mérite de lui imposer un nom et surtout de lui assigner son caractère essentiel, celui de jouer un rôle analogue à l'ammoniaque ; en un mot, de la considérer comme un alcali, comme une base salifiable contenue dans l'opium à l'état de sel, de méconate de morphine. Sa perspicacité est en défaut quand il avance que la morphine ne contient pas d'azote et que sa combinaison saline est le sel de Derosne, obtenu en 1802.

Quoi qu'il en soit, la gloire de Sertuerner, c'est moins d'avoir retrouvé le principe cristallin de Séguin, que d'avoir reconnu « que son soluté aqueux ou alcoolique ra-

(1) *Annales de Chimie*, T. 5, 2e série, p. 21 et 23.

« mène au bleu le papier de tournesol rougi par les aci-
« des, que ce n'est pas l'ammoniaque qui produit cet
« effet, car la morphine n'en contient pas; enfin que ces
« cristaux se dissolvent facilement dans les acides en for-
« mant des sels neutres fort remarquables et cristalli-
« sables (1). »

Sertuerner va plus loin : il assigne à la morphine sa place parmi les bases en observant que si elle est déplacée de ses combinaisons salines par l'ammoniaque et la magnésie, elle décompose à son tour les sels de fer, de plomb, de cuivre, de mercure. Expérimentant enfin sur lui-même, il reconnaît que c'est un poison violent qui possède à petites doses toutes les propriétés somnifères de l'opium. Il en conclut « que les principaux effets de l'opium dépen-
« dent de la morphine pure (1) » Fait important, qui fut confirmé bientôt après en France par Orfila, puisque d'après les expériences de ce savant professeur « l'empoison-
« nement par la morphine ne diffère en rien de celui que
« produit l'opium et doit être traité de la même ma-
« nière : on doit s'attacher à l'expulsion du poison par l'é-
« métique (2). »

C'est ici le lieu de faire remarquer, avant de quitter ce qui a trait à l'histoire de la découverte de la morphine, que bien avant Sertuerner, Vauquelin, à la suite de son analyse du daphne alpina (3), avait annoncé qu'il existe dans ce végétal une substance âcre et caustique, jouissant de propriétés alcalines. C'est, je crois, la première observation de ce genre qui ait été énoncée en chimie organique.

Tandis que ces expériences se poursuivaient sur le quinquina et sur l'opium, J.-G. Boullay, à la demande de Chaus-

---

(1) *Loco cit.* p. 25 et 30.
(2) *Annales de Chimie,* T. 5, 2e série, p. 88.
(3) *Bulletin de Pharmacie,* T. 4, p. 528.

sier, examinait des décoctions obtenues au moyen de la coque du Levant. Il en retirait « des cristaux d'une blan- « cheur éclatante, d'une épouvantable amertume, solubles « dans l'alcool, l'acide acétique, les acides nitrique et sul- « furique, insolubles dans les huiles (1). » Il donne le nom de picrotoxine à ce principe vénéneux, et il ajoute : « Il ne « paraît pas jouir de propriétés alcalines, sa solution « aqueuse n'altérant ni le papier de tournesol, ni la teinture « de violette, ni aucun autre réactif. » Dans un autre mémoire, Boullay revient sur ce dernier point et considère la picrotoxine comme un alcaloïde. Nous verrons plus loin ce qu'il faut penser de cette assertion.

Seguin, de son côté, dans une analyse du café est encore moins heureux que Boullay, car il annonce « que le café « est formé d'albumine, d'huile, d'une matière verte et « d'un principe amer, qui donne à la distillation de l'am- « moniaque, se dissout dans les acides et dans les alcalis, « en leur communiquant une belle couleur jaune (2). »

En 1817, Pelletier et Magendie étudient, tant au point de vue chimique qu'au point de vue physiologique, la racine d'ipécacuanha. Ayant traité l'écorce successivement par l'éther, l'alcool, l'eau froide et bouillante, ils constatèrent que le premier de ces véhicules ne dissolvait qu'une matière grasse, possédant l'odeur de l'ipécacuanha, mais nullement vomitive; que l'alcool bouillant fournissait un extrait qui repris par l'eau donnait un produit légèrement acide, déliquescent, d'une saveur âcre et amère, jouissant à un haut degré de la propriété de provoquer des vomissements. Ils donnèrent à ce principe *sui generis* le nom d'émétine; mais Pelletier méconnaît sa nature, car il

---

(1) *Annales de Chimie*, T. 80, p. 214, 1811.
(2) *Annales de Chimie*, T. 92, p. 22, 1814.

avance qu'elle ne donne pas d'ammoniaque à la distillation, et que, par conséquent, l'azote n'entre point dans sa composition (1). Quoi qu'il en soit, la découverte de l'émétine est bientôt confirmée par d'autres travaux, qui démontrent que ce nouveau principe alcalin est contenu dans plusieurs plantes appartenant au genre céphælis; c'est ainsi que Vauquelin, dans son mémoire sur l'*ipecacuanha blanca* (ipécacuanha blanc), retire jusqu'à 10 p. 100 d'émétine de cette racine (2).

Vers la même époque, dans une lettre adressée à Cadet, Wan Mons annonce que « M. Brandes a trouvé un alcali « végétal composé dans la graine de la pomme épineuse, « dans la graine et l'huile de jusquiame, dans l'aconit, la « belladone et la ciguë; qu'il nomme provisoirement ces « alcalis daturin, hyoscyamin, aconitin, atropin et cicu- « tin... Que le sulfate d'atropin cristallise en très-beaux « cristaux, et que l'auteur examine si chacun de ces alcalis « possède des propriétés distinctives (3). »

Dans le même recueil (p. 250), Brandes revient sur le daturin, mais il ne donne aucune de ses propriétés caractéristiques, ajoutant seulement qu'il est combiné dans la pomme épineuse à l'acide malique.

Desfosses, pharmacien à Besançon, est plus heureux que le chimiste allemand dans l'examen des solanées vireuses, car, dès l'année 1820, il signale à Robiquet l'existence d'un alcaloïde nouveau contenu dans les baies de la morelle : « La propriété que possède cette substance de ramener au « bleu la teinture de tournesol rougie par un acide, sa « solubilité dans l'alcool, sa combinaison avec les acides, « sa décomposition par le fer, doivent la faire ranger dans

---

(1) *Annales de Chimie*, T. 4, p. 172, 2e série.
(2) *Annales de Chimie*, T. 58, p. 155, 2e série.
(3) *Journal de Pharmacie*, T. 6, p. 47, 1re série.

« la classe des bases alcalines organiques. Le nom qui me « semble lui convenir est celui de solanine (1). »

En résumé, Vauquelin énonce d'une manière explicite qu'il existe dans les végétaux des substances qui jouissent de propriétés alcalines ; Derosne découvre la narcotine ; Boullay, la picrotoxine ; Pelletier, l'émétine ; Desfosses, la solanine ; Seguin isole la morphine, et Sertuerner dit positivement que ce principe est une base organique salifiable, analogue à l'ammoniaque. Quant à Derosne, malgré ses réclamations, il n'a aucun droit à la découverte de la morphine ; ajoutons même qu'il se trompe complétement sur la nature de son sel d'opium, puisqu'il dit « que si sa « substance cristalline verdit le sirop de violette, c'est « parce qu'elle subit une modification, résultant de sa com- « binaison avec une petite portion de l'alcali employé à sa « préparation. »

Tels sont les droits de chacun de ces savants à la découverte des corps qui viennent de nous occuper.

En compulsant les recueils du commencement de ce siècle et après avoir formulé les conclusions qui précèdent, j'ai été très-agréablement surpris de trouver une lettre de Vauquelin dans laquelle cet illustre chimiste, après avoir constaté la présence de la morphine dans l'opium indigène, présente un résumé succinct du beau travail de Seguin, et revendique pour la France et pour Seguin la découverte de la morphine. Après cette analyse, il ajoute en terminant sa lettre : « Le travail de M. Ser- « tuerner ne diffère de celui de M. Seguin que par le nom « qu'il a donné aux principes que M. Seguin a le premier « découverts dans l'opium et qu'il a bien caractérisés. Je « laisse maintenant à juger à ceux qui liront comparati-

---

(1) *Journal de Pharmacie*, T. 6, p. 375.

« vement les mémoires de M. Seguin et de M. Sertuerner, « s'il ne semble pas qu'ils aient été faits l'un sur l'autre : « même moyen d'analyse, même moyen du purification, « mêmes propriétés dans la morphine et dans l'acide méco- « nique (1). »

Les recherches de Sertuerner et ses assertions ne tardent pas à être sévèrement contrôlées par divers chimistes. En France, Robiquet pour mieux s'assurer de l'alcalinité de la morphine, imagine d'opérer la précipitation du macéré d'opium non par l'ammoniaque, mais par la magnésie. Il constate que la morphine ainsi préparée jouit de toutes les propriétés des alcalis. Il combat ensuite avec raison et à l'aide d'expériences bien conduites, cette opinion de Sertuerner, que le sel de Derosne est du méconate de morphine. Il ajoute : « Je regarde désormais comme bien démontré « que la morphine et le sel de Derosne sont deux substances « contenues dans l'opium, mais différentes et indépen- « dantes l'une de l'autre (2). » En terminant son mémoire, Robiquet donne même un moyen très-simple pour séparer ces deux substances, puisqu'il suffit de traiter successivement l'opium par l'éther, puis par l'eau : « Le traitement « éthéré est trouble et dépose des cristaux que l'on purifie « par de l'alcool bouillant, c'est le sel de Derosne..... « L'opium donne ensuite autant de morphine que si l'ex- « trait n'eût pas été primitivement traité par l'éther (3). »

La découverte de la morphine et surtout celle de sa fonction chimique excita au plus haut point l'attention des chimistes : un grand nombre de savants se lancèrent à l'envie dans cette voie féconde et la science s'enrichit en peu de temps d'impérissables découvertes.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. 9, p. 216, 2e série.
(2) *Annales de Chimie*, T. 5, p. 286, 1817.
(3) *Loco cit.*, p. 289.

Au premier rang viennent se placer deux pharmaciens qui vont jeter le plus vif éclat sur l'École de pharmacie de Paris : J'ai nommé Pelletier et Caventou. Leur méthode est si sûre, leur habileté si grande, que de chacun de leurs travaux jaillira une découverte, et que leurs successeurs et leurs émules n'auront qu'à marcher sur leurs traces pour arracher aux plantes le secret de leurs propriétés curatives. Quelle richesse que leur bagage scientifique ! Suivons-les donc pas à pas, en prenant pour guide les mémoires même qu'ils nous ont laissés.

Ils partent de ce principe que les végétaux doivent leurs propriétés médicales aux matériaux immédiats qui les constituent, que les plantes d'une même famille doivent en général contenir les mêmes matériaux ou principes immédiats; enfin, que la propriété curative d'un végétal doit vraisemblablement être rapportée à l'un de ces corps : « C'est dans le but d'établir ces vérités d'une manière « incontestable, que nous avons entrepris des recherches « chimiques sur les végétaux les plus actifs de la matière « médicale (1). »

Ils portèrent d'abord leur attention sur les plantes du genre Strychnos, particulièrement sur la noix vomique, la fève de Saint-Ignace, le bois de couleuvre. Dans un mémoire lu à l'Institut le 14 décembre 1818, ils annoncèrent qu'ils avaient retiré de ces matières un corps cristallisé qu'ils désignèrent sous le nom de *vauqueline*; mais, sur l'avis de Thénard et de Gay Lussac, ils échangèrent ce nom contre celui de strychnine, par la raison « qu'un « nom chéri ne pouvait être appliqué à une substance aussi « malfaisante (2). »

---

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, 2e série T. 10, p. 143.
(2) *Loco citato*, p. 146, 153, 169.

Ce qui frappe tout d'abord les auteurs de cette découverte, ce sont les propriétés alcalines de cette nouvelle substance : « le caractère principal de la strychnine consistant « dans la propriété qu'elle a de s'unir aux acides pour « former des sels neutres (1). » Mais là, ne se bornèrent pas leurs recherches. Ils constatent que l'alcaloïde existe dans la fève de Saint-Ignace à l'état salin, qu'elle est combinée dans cette semence « à un acide particulier qui jouit « de quelques-uns des caractères des acides malique et « méconique, mais qui en diffère par d'autres..., et auquel « il convient de donner le nom d'acide igasurique (1). »

Ce travail est suivi d'une note de Magendie dans laquelle ce savant physiologiste démontre que la strychnine jouit de toutes les propriétés spécifiques des préparations pharmaceutiques des Strychnos, et en raison de son action spéciale sur le système nerveux, il propose le nom de tétanine qui n'a pas été adopté.

Espérant retrouver le même principe toxique dans d'autres Strychnos, Pelletier et Caventou dirigent leur attention sur la fausse angusture (*Brucxa anti-dyssenterica*). On savait déjà que cette racine encore mal caractérisée exerçait sur l'économie une action analogue à celle des Strychnos, c'est-à-dire qu'elle agissait directement sur la moëlle épinière, sans affecter les facultés intellectuelles; de plus, elle jouissait d'une amertume excessive, prenait une coloration rouge par l'acide nitrique : autant de raisons pour la soumettre à l'analyse et pour y rechercher la strychnine.

Reprenant l'extrait alcoolique de fausse angusture par l'eau, puis séparant les matières colorantes par l'acétate de plomb, Pelletier et Caventou, à leur grande surprise,

---

(1) *Loco citato*, p. 146, 155, 159.

n'obtinrent aucun précipité par l'ammoniaque. Même insuccès avec la magnésie : « le précipité magnésien ne cédant « aucune trace de strychnine à l'alcool, malgré l'alcalinité « des liqueurs primitives, nous commençâmes alors à soupçonner dans la fausse angusture la présence d'une sub-« stance alcaline différente de la strychnine et beaucoup « plus soluble ; en effet, par l'évaporation des eaux de « lavage, nous obtînmes une matière colorée, mais grenue « et très-alcaline... Après plusieurs essais infructueux, « nous la purifiâmes en la transformant en oxalate à froid, « en décomposant le sel par la magnésie, et en épuisant le « précipité par de l'alcool (1). »

Ils imposèrent à cette nouvelle substance le nom de brucine, préférable à celui d'angusturine. Une étude approfondie leur permit de la caractériser et de la différencier avec certitude de la strychnine : « La brucine forme « avec les acides des sels neutres et même des sels aci-« des qui cristallisent très-facilement et que nous avons « étudiés avec soin, parce que nous regardons la propriété « de saturer parfaitement les acides comme caractéris-« tique des substances végétales auxquelles on accorde le « rang de bases salifiables (2). »

La strychnine et la brucine étant connues, il devenait intéressant de faire des recherches sur les poisons contenus dans certains extraits servant aux Indiens pour empoisonner leurs flèches. Ces poisons sont au nombre de trois principaux : 1° l'upas tieute (strychnées) ; 2° l'upas anthiar (urticacées) ; 3° le curare.

D'après Pelletier et Caventou, l'upas tieute renferme de la strychnine pure, puisqu'elle ne rougit pas par l'acide

---

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 12, p. 115, 2e série.
(2) *Loco citato*, p. 120.

nitrique, ce qui prouve l'absence complète de la brucine : de plus, « elle existe dans l'extrait à l'état salin, proba-« blement combinée à l'acide igasurique et associée à deux « matières colorantes, l'une jaune, qui rougit par l'acide « nitrique, l'autre brune qui verdit sous l'influence de ce « réactif (1). »

L'upas anthiar (*anthiaris toxicaria*) donne une solution aqueuse qui jouit de propriétés alcalines, mais ne précipite ni par l'ammoniaque, ni par la magnésie, tandis qu'elle donne par la noix de galle un précipité abondant, soluble dans l'alcool, ce qui constitue l'un des caractères essentiels des bases alcalines. Si l'on observe enfin que l'upas anthiar provoque des vomissements violents (Andral fils), on pourra en conclure que l'alcaloïde qu'il contient n'est pas de la strychnine.

Pelletier et Pétros examinent à leur tour le curare. On sait que le curare est une sorte d'extrait qui sert aux Indiens pour empoisonner leurs flèches : cet extrait, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, précipite abondamment par la noix de galle, et le précipité est soluble dans l'alcool. Il était dès lors naturel de rechercher la strychnine dans cette préparation, mais les auteurs ne parvinrent pas à séparer trace de ce principe vénéneux. Ils terminent cependant leur mémoire en annonçant positivement dans le curare la présence d'un alcaloïde, prédiction qui devait en effet se réaliser : « Il suit de l'ensemble « des propriétés décrites que la matière active du curare « doit être rangée à la suite des substances végétales dési-« gnées sous le nom d'alcalis végétaux (2). »

A toutes ces découvertes en succédèrent d'autres non

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 26, p. 45.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, T. 40, 1829, p. 218.

moins importantes, et c'est même ici que va briller de son plus vif éclat l'admirable talent analytique de Pelletier et Caventou.

Dans leurs belles recherches sur les quinquinas, ils commencent par examiner et par contrôler les travaux de leurs devanciers : de Buquet, de Fourcroy, de Vauquelin, de Reuss, de Seguin, du docteur Gomez (de Lisbonne); puis ils s'appliquent à retrouver la substance cristallisable découverte par ce dernier savant, afin d'en préciser la nature et les propriétés. Écoutons-les parler : « Les raisons qui « nous engagent à travailler sur les quinquinas après tant « de recommandables chimistes ont trait à la découverte « des alcalis végétaux, découvertes qui expliquent une « suite d'anomalies qui se rencontraient dans l'analyse « végétale. Les bases organiques ont des propriétés si par- « ticulières, elles sont si constamment la matière active des « végétaux qui les recèlent, qu'il était naturel de les re- « chercher dans les quinquinas. D'ailleurs si le cinchonin « découvert dans le quinquina gris par le docteur Gomez « est la substance en vertu de laquelle cette écorce agit « sur l'économie animale, bien que ce savant affirme « qu'elle n'est ni alcaline ni acide, n'était-il pas nécessaire « d'examiner s'il n'y avait pas d'erreur dans cette dernière « assertion (1) ? »

Ce doute était d'autant plus légitime que Houtou-Labillardière, préparateur de Thénard, avait déjà fait la remarque que le cinchonin paraissait jouir de propriétés alcalines. Appliquant au cinchonin leur méthode générale de purification, Pelletier et Caventou confirmèrent la justesse de cette observation et proposèrent avec raison le nom de cinchonine au principe cristallisable du quinquina gris. A

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. 15, p. 290, 2e série.

la suite d'une nouvelle analyse, ils établissent que ce nouvel alcali est combiné dans l'écorce à l'acide quinique de Vauquelin, et, par suite, contenu dans le quinquina gris à l'état de quinate de cinchonine. Ce n'est que postérieurement qu'il fut constaté par Henry fils et Plisson (1) que la cinchonine était aussi en partie combinée au rouge cinchonique.

Les phénomènes de précipitation observés par Vauquelin et par Seguin trouvaient dans la découverte de la cinchonine une explication toute naturelle, puisque cette base en solution précipite abondamment par la noix de galle, tandis que l'action exercée par la gélatine et par l'émétique doit être rapportée au rouge cinchonique, sorte de tannin comprenant deux variétés : l'une soluble dans l'acide acétique faible et précipitant par la gélatine; l'autre soluble seulement dans l'acide acétique concentré, précipitant l'émétique, mais non la colle.

Passant ensuite à l'étude du quinquina jaune dans le but d'y découvrir la cinchonine, Pelletier et Caventou sont déçus dans leur attente : « L'extrait alcoolique de quinquina « jaune ayant été traité par la magnésie, le précipité ma- « gnésien après avoir été lavé, puis séché au bain-marie, « a été épuisé par l'alcool. Les liqueurs alcooliques ont été « d'abord distillées, puis abandonnées à une évaporation « lente; nous nous attendions alors à avoir une belle cris- « tallisation de cinchonine; quel ne fut pas notre éton- « nement de n'obtenir qu'une substance jaunâtre, trans- « parente et nullement cristalline! (2) » Des observateurs moins attentifs eussent pu se contenter d'admettre qu'ils avaient entre les mains de la cinchonine impure; mais

---

(1) *Journal de Pharmacie*, T. 17, 2e série.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, T. 15, 2e série, p. 346.

heureusement pour la science, les deux savants ne se hâtèrent pas de conclure et apportèrent dans l'examen de leur matière jaunâtre cette patience et cette perspicacité qui est comme le caractère distinctif de leur génie. Cherchant à purifier leur prétendue cinchonine, ils observent avec surprise qu'elle se dissout avec la plus grande facilité dans l'éther, tandis que la cinchonine de Gomez est presque insoluble dans ce véhicule : « Chose remarquable, cette « matière se dissolvait dans tous les acides en formant des « sels très-blancs, plus facilement cristallisables que les « sels de cinchonine dont ils différaient aussi par leur « aspect (1). » Ce qui confirme les auteurs dans cette découverte inattendue, « c'est l'existence simultanée de ces « deux substances dans quelques espèces de quinquina et « la possibilité de les séparer l'une de l'autre... Nous avons « cru devoir nommer quinine cette substance bien caractérisée pour la distinguer de la cinchonine par un nom qui « rappelle également son origine (1). »

Afin de lever tous les doutes, ils terminent leur beau mémoire en donnant un tableau comparatif propre à mettre en relief les différences essentielles qui séparent les deux alcaloïdes : l'un est à peu près insoluble dans l'éther et cristallisable, c'est la cinchonine ; l'autre est soluble dans l'éther et n'a pu être obtenu à l'état cristallin, c'est la quinine.

Passant ensuite à l'étude du quinquina rouge, ils constatent que cette écorce contient à la fois de la quinine et de la cinchonine en quantité telle qu'il faudra désormais considérer cette écorce comme le quinquina par excellence, s'il est prouvé que les propriétés de ces précieux médica-

---

(1) *Loco citato*, p. 347 et 348.

ments sont dues aux alcaloïdes qu'ils renferment. Restait donc à faire des études physiologiques pour élucider ce dernier point : elles furent entreprises par Chomel. Cet illustre praticien, dans un mémoire intitulé « *Observations* « *sur l'emploi des sulfates de quinine et de cinchonine* (1), » prouve que ces deux sels jouissent de toutes les propriétés fébrifuges des écorces qui les fournissent.

Malgré l'autorité de noms tels que ceux de Pelletier et Caventou, la grande découverte de la quinine n'a pas été admise à l'origine sans contestation. Robiquet, par exemple, dans une note sur le sulfate de quinine (2), émet l'opinion que la quinine est peut-être de la cinchonine unie à quelque principe encore inconnu. Ces craintes n'étaient pas fondées et il fallut bientôt se rendre à l'évidence : le quinquina jaune et le quinquina gris renferment deux alcaloïdes différents.

Robiquet est plus heureux lorsqu'il examine le café dans le but d'y découvrir soit de la quinine, soit de la cinchonine, conjecture rendue probable par ce fait que non-seulement cette graine appartient à une plante de la famille des rubiacées, mais encore qu'elle passe pour un bon fébrifuge ; ces prévisions cependant ne se réalisent pas, et les recherches de Robiquet amènent la découverte d'un nouvel alcaloïde, la caféine.

Pour terminer ce qui a trait à l'histoire de la quinine et de la cinchonine, ajoutons que Séguin, dans une lettre adressée aux rédacteurs des *Annales* (3), revendique pour lui la découverte de ces principes fébrifuges en s'appuyant sur un mémoire publié en 1804. Pelletier fait justice de cette prétention tout en reconnaissant « que M. Séguin a

(1) *Séance de l'Académie des Sciences*, 5 février 1821.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, T. 17, p. 316.

(3) T. 16, p. 221, 1821.

« le premier constaté que les bons quinquinas précipitent « toujours par la noix de galle, tandis qu'ils ne précipi- « tent pas toujours par la gélatine et par le sulfate de « fer (1). » La prétention de Séguin n'est pas justifiée : autant cet auteur montre de pénétration dans l'analyse de l'opium, autant il est obscur (en dehors des caractères de précipitation) lorsqu'il s'agit des quinquinas.

Poursuivant avec un zèle infatigable le but qu'ils s'étaient proposé d'atteindre, Pelletier et Caventou examinent au point de vue chimique plusieurs végétaux appartenant à la famille des colchicacées : la cévadille (*veratrum sabadilla*,) l'ellébore blanc (*veratrum album*), le colchique commun (*colchicum autumnale*). Ils retirent de ces végétaux une nouvelle base salifiable organique à laquelle il assignent pour caractères : « de provoquer « des éternuments violents, des vomissements affreux... « de ramener au bleu le papier de tournesol rougi, de « saturer les acides en formant avec ces corps des sels « incristallisables prenant par évaporation l'apparence de « gomme ou de malate acide de chaux (2). » Précisant davantage leur analyse, ils annoncent que la vératrine existe dans les colchicacées à l'état de gallate acide.

Tandis que Pelletier et Caventou s'occupaient avec tant de succès de l'étude des quinquinas et des colchicacées, Lassaigne et Feneulle, dans une lettre adressée à Gay-Lussac le 12 juillet 1819, faisaient connaître le résultat de leurs recherches sur la graine du *delphinium staphysagria.* Ils avaient obtenu « une substance blanche, cris- « talline, d'une saveur excessivement âcre, présentant « d'abord un peu d'amertume. Cette substance jouit de pro-

(1) *Loco cit.*, p. 222.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, T. 14, p. 77.

« priétés alcalines et se comporte avec les acides à la « manière de la morphine, de la strychnine, de la picro- « toxine..... Elle est combinée dans la graine à l'acide ma- « lique, et ce sel existe surtout dans les cotylédons. » Les auteurs proposent à cette nouvelle substance le nom de delphine, « dénomination qui rappelle, comme pour la « strychnine, le nom du genre auquel appartient le végétal « d'où on l'extrait (1). »

En résumé, dans le court espace de cinq années de 1816 à 1821, huit alcaloïdes sont découverts ou nettement caractérisés : la strychnine et la brucine, la cinchonine et la quinine, la solanine, la caféine, la vératrine et la delphine.

On peut adresser aux savants qui nous les font connaître le reproche d'avoir méconnu la présence de l'azote dans tous ces principes immédiats. Ce principe avait également échappé à Sertuerner et à Thomson dans la morphine. C'est à M. Bussy (2) que revient l'honneur d'avoir annoncé d'une façon certaine la présence de l'azote dans la morphine et d'avoir donné le premier une bonne analyse de cette base. Il appartenait à celui qui a le plus fait pour l'histoire des alcalis végétaux d'entreprendre un travail d'ensemble sur ce sujet : en 1823, Pelletier, en collaboration avec Dumas, donna l'analyse de la quinine et de la cinchonine, de la strychnine et de la brucine, de la vératrine, de l'émétine, de la caféine, de la morphine et de la narcotine. A la suite de ce travail, il fut prouvé que toutes les bases organiques connues contenaient quatre éléments : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote ; et ainsi se trouva généralisée l'observation de M. Bussy.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. 11, 1819, p. 189, et T. 12, p. 358.
(2) *Journal de Pharmacie*, T. 9, p. 580.

Tandis que tant de remarquables travaux s'exécutaient en France, des savants étrangers dirigeaient des recherches dans le même sens, mais avec moins de succès. C'est ainsi qu'Oersted prétendait avoir retiré au poivre un alcali végétal donnant des sels définis avec les acides sulfurique et chlorhydrique (1).

Ayant repris ce travail pour vérifier cette découverte, Pelletier ne retira du poivre qu'un principe cristallin, le pipérin, dénué de propriétés alcalines ; en effet, ces cristaux, après avoir été bien lavés pour les débarrasser de toute matière étrangère, « ne se dissolvaient pas dans les « acides étendus ; ils devenaient rouges par l'acide sul« furique, donnaient de l'acide oxalique et une matière « jaune par l'acide sulfurique... Bref, le pipérin se rap« proche des résines et le poivre ne renferme pas d'alca« loïde, malgré l'assertion d'Oersted (2). »

A la suite de ce travail de Pelletier, les chimistes ne s'attachèrent plus exclusivement à découvrir de nouvelles bases salifiables ; mais revenant sur les travaux de leurs devanciers, ils cherchèrent à porter la lumière sur divers points restés obscurs, ce qui amena par contre-coup la découverte de nouveaux alcaloïdes. Parmi ces travaux nouveaux ou rétrospectifs, citons ceux de Pelletier, de Corriol, de Fauré, de Couerbe, de Geiger et Hesse, de Boutron, Henry et Delondre, de Robiquet.

En 1829, Corriol et Pelletier furent chargés d'analyser un quinquina d'arica dans le but d'y découvrir soit la quinine, soit la cinchonine; mais cette écorce, qui servait à falsifier le quinquina jaune, ne donna « qu'une sub« stance blanche, incristallisable, non volatile comme la

(1) *Journal de Physique*, n° 2, 1820.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, T. 16, 2e série, p. 350.

« cinchonine, soluble dans l'alcool et l'éther, saturant les « acides et donnant un sulfate gélatineux (1). » Dans un mémoire postérieur au précédent (2), Pelletier reconnut que ce nouveau principe, qu'il propose d'appeler aricine, présente dans sa composition les relations les plus étroites avec la quinine et la cinchonine, tout en étant le plus oxygéné.

Préparant à leur tour les alcalis du quinquina, Henri et Delondre soumirent à un examen attentif les eaux jaunâtres qui surnagent la quinine et la cinchonine après la dissolution des teintures alcooliques dans la préparation de la quinine. Ils obtinrent « de belles aiguilles faisant virer au « vert le sirop de violette et ramenant au bleu le papier « de tournesol rougi par les acides, se combinant parfai- « tement aux acides en donnant des sels bien caractéri- « sés (3). » Ils nommèrent quinidine ce nouvel alcaloïde, distinct de la quinine et de la cinchonine, ces trois composés, toujours d'après les mêmes savants, faisant partie de la quinoïdine décrite à tort par Sertuerner comme un principe nouveau.

Une autre écorce, bien différente des quinquinas, mais à laquelle on a attribué de tout temps des propriétés fébrifuges, est l'écorce de buis. Renferme-t-elle un alcaloïde spécial, distinct de ceux que l'on rencontre dans les quinquinas? Fauré, de Bordeaux, a résolu cette question. Ce chimiste extrait d'abord par l'éther, de la matière grasse, de la cire et de la chlorophylle; il prépare ensuite un extrait alcoolique qu'il reprend par l'eau, puis précipite par le sous-acétate de plomb: tandis que ce précipité entraîne de l'acide malique, la solution donne par la ma-

(1) Lettre à Gay-Lussac, *Annales de Chimie*, T. 42, p. 251.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, T. 51, p. 182.
(3) *Journal de Pharmacie*, T. 19, 1832, p. 623.

gnésie un précipité abandonnant à l'alcool « un principe « amer et alcalin, la buxine, qui neutralise les acides et « forme des sels cristallisables très-solubles dans l'eau et « dans l'alcool (1). »

L'opium est un médicament si important, d'une nature si complexe, qu'il ne faut pas s'étonner de voir les chimistes revenir sur cette précieuse substance, malgré les belles recherches de Séguin, de Sertuerner, de Pelletier, de Robiquet. On était d'autant plus porté à reprendre cette étude qu'en 1826 Dublanc jeune avait isolé de l'opium une nouvelle substance non azotée, retrouvée quatre ans après par Couerbe, et décrite sous le nom de méconine. En vue d'apporter, lui aussi, de nouveaux matériaux à l'histoire chimique de l'opium, Pelletier entreprend de nouvelles recherches, et fait preuve, dans son travail, de la sagacité dont il avait déjà donné tant de preuves. Ayant successivement séparé d'un soluté d'opium la narcotine, la morphine, l'acide méconique, il obtint par évaporation des eaux mères des cristaux éclatants de blancheur : c'était la narcéine, nouveau principe jouissant de propriétés alcalines (2). Il faut lire ce beau mémoire qui est un modèle d'analyse chimique.

Il appartenait à Robiquet, qui avait déjà publié un si remarquable mémoire sur la morphine, de découvrir le quatrième alcaloïde de l'opium, la codéine. Il y fut conduit en examinant comparativement la valeur des divers procédés préconisés pour l'extraction de la morphine, particulièrement celui de Grégory, qui fournissait toujours une quantité de clorhydrate plus considérable que tous les autres Prenant poids égaux de sel de Grégory et de chlor-

(1) *Journal de Pharmacie*, T. 16, 1830, p. 433.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, T. 50.

hydrate ordinaire, Robiquet vit que ce dernier donnait par l'ammoniaque plus de morphine que le premier. « Je soup-« çonnai, dès lors, que le muriate de Grégory contenait « quelque chose d'étranger..... Les eaux mères de sa pré-« cipitation, réunies aux eaux de louages, furent évaporées, « et après concentration convenable, j'obtins une masse « cristalline qui, soumise à la presse, présenta les carac-« tères de l'union triple d'une matière organique, de l'a-« cide hydrochlorique et de l'ammoniaque (1). » La découverte de cette substance fut annoncée à la Société de pharmacie dans la séance du 10 octobre 1832, sous le nom de pavérine. Mais l'auteur, sans s'expliquer sur ce point dans son mémoire, abandonne cette dénomination. « Cette « matière, à laquelle je donne le nom de codéine, est « insoluble dans les solutions alcalines; elle se combine « aux acides en formant de véritables sels, et elle se dis-« tingue de la morphine par sa solubilité dans l'eau..... « L'acide nitrique ne la colore point en rouge, elle ne « bleuit point par les persels de fer, etc. (2). »

Ainsi, en 1832, quatre alcaloïdes distincts avaient été retirés de l'opium par des chimistes appartenant tous à l'École de pharmacie de Paris : la narcotine, par Derosne; la morphine, par Séguin; la narcéine, par Pelletier, enfin la codéine, par Robiquet.

On a vu précédemment que Boullay avait retiré de la coque du Levant un principe cristallisable, la picrotoxine, auquel il avait assigné en dernier lieu des propriétés alcalines, mais sans donner de ce fait des preuves suffisantes. Il était d'autant plus intéressant de revenir sur cette question que la picrotoxine s'éloignait des alcaloïdes par plu-

---

(1) *Journal de Pharmacie*, T. 19, p. 91.
(2) *Journal de Pharmacie*, T. 18, p. 643.

sieurs caractères essentiels, notamment par son action sur l'iode et sur le brome. D'ailleurs Casaséca, dans un travail intitulé « *Essai chimique de la coque du Levant* (1), » assurait que le principe de Boullay était une substance amère, vénéneuse il est vrai, mais sans action sur les principes colorés et ne saturant pas les acides, enfin que l'acide ménispermique du même auteur n'était autre chose que de l'acide malique. De quel côté était la vérité? point important à élucider, car si la picrotoxine n'était point alcaline, il restait démontré que les végétaux ne doivent pas toujours leur activité aux alcaloïdes qu'ils renferment. Ces considérations justifient les nouvelles recherches de Pelletier et Couerbe sur la coque du Levant.

Ces deux savants, procédant méthodiquement, soumettent successivement à l'analyse l'amande de cette semence et son enveloppe. La picrotoxine, retirée de l'amande, n'est pas une base organique, car « chauffée avec de l'acide « chlorhydrique, elle cristallise par le refroidissement et « les cristaux ne retiennent pas trace d'acide chlorhy- « drique (2). » Il y a plus, la picrotoxine jouit de propriétés acides : elle se combine à la chaux et à la brucine, se comporte d'une façon analogue avec la quinine, la strychnine, la cinchonine, la morphine, « combinaisons « analogues au picrotoxate de brucine, toutes décompo- « sables par la pile, de telle sorte que l'alcaloïde se porte « toujours et cristallise quelquefois au pôle négatif, tan- « dis que la picrotoxine se rend au pôle positif (2). »

Passant ensuite à l'examen de l'épisperme, ils obtiennent deux substances nouvelles : 1° la ménispermine, principe fixe, sans saveur, sans action sur l'économie ani-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. 30, 1825.

(2 *Annales de Chimie et de Physique*, T. 54, 1833, p. 178, 185 et 204.

male, contenant de l'azote, saturant les acides et donnant un sulfate neutre cristallisé ; 2° la paraménispermine qui est volatile, et qui, chose remarquable, possède la même constitution que le principe précédent tout en étant dépourvue de propriété alcalines ; « les acides étendus la « dissolvent sans la saturer ni perdre de leur force; ils « ne forment point avec elle de véritable composé. C'est « pour cette raison que nous ne la considérons pas comme « une base alcaline, et c'est en quoi elle diffère de la « ménispermine. »

A l'époque où ce travail fut publié, les idées furent ramenées vers la famille des solanées, et l'examen porta surtout sur les solanées vireuses, plantes douées de propriétés si énergiques. Nous avons vu qu'en 1820 Desfosses était parvenu à extraire de la morelle noire un nouvel alcaloïde, la solanine. Dans un autre mémoire, Desfosses revient sur ce corps qu'il considère comme le principe narcotique de la morelle : « C'est avec l'acide malique que « la solanine se trouve unie dans les baies, acide qui pa- « raît se retrouver dans les solanées. La solanine, qui existe « également dans les baies et les feuilles de la douce « amère, est bien le principe actif de ces solanées vireu- « ses, car elle est spécialement vomitive et paraît exercer « sur l'économie animale des effets à peu près semblables « à ceux de l'opium (1). »

La solanine a été retrouvée plus tard dans d'autres solanées vireuses et même dans les germes de la pomme de terre par Otto de Brunswick; c'est un alcaloïde bien défini, qu'il convient cependant de considérer aussi comme un glucoside, d'après les recherches de Zwenger et Kind.

Les travaux de Geciger et Hesse sont postérieurs d'une

---

(1) *Journal de Pharmacie*, T. 7, p. 417.

dizaine d'années à ceux de Brandes et de Desfosses. Des feuilles et des tiges de la belladone, ils parvinrent à extraire un alcaloïde nouveau, l'atropine; mais c'est Mein, pharmacien à Neustadt, qui l'a retiré le premier de la racine de la même plante à l'état cristallisé.

L'*hyosciamus niger* fournit aux deux mêmes savants une autre substance cristalline, l'hyosciamine : « Elle cris- « tallise lentement de sa solution en aiguilles soyeuses, « plus soluble dans l'eau que l'atropine ; elle est très-vé- « néneuse, et la moindre quantité portée sur l'œil déter- « mine une dilatation qui dure très-longtemps... L'ad- « dition de l'eau y fait naître aussitôt une forte alcalinité ; « enfin elle est volatile, mais une partie se décompose en « donnant des vapeurs ammoniacales (1). » D'après les mêmes chimistes, le datura stramonium contient de la daturine qui peut dilater la pupille, à la manière de l'hyosciamine et de l'atropine, caractère distinctif, puisque la solanine est dépourvue de cette curieuse propriété.

Portant ensuite leur attention sur le colchique d'automne d'une part, et sur l'aconit d'autre part, Geiger et Hesse retirèrent de ces végétaux deux alcaloïdes, la colchicine et l'aconitine. La colchicine est différente de la vératrine, « car elle ne fait pas éternuer comme cette dernière; « elle neutralise les acides et forme des sels cristallisables, « enfin, elle est soluble dans l'eau, tandis que la vératrine « y est insoluble (2). » Voici comment l'aconitine fut découverte. En 1832, Geiger avait entrepris des recherches physiologiques sur l'aconit ; il en tira la conclusion que cette plante contenait, outre un principe âcre, une substance narcotique douée d'une action énergique sur l'éco-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1833, T. 7.
(2) *Loco citato*, p. 75 et 276.

nomie. L'année suivante, en collaboration avec Hesse, il fut assez heureux pour isoler « un principe vénéneux au « plus haut point, dilatant la pupille, neutralisant complé- « tement les acides, mais donnant des sels qui paraissent « incristallisables. »

L'histoire des alcaloïdes qui précèdent est encore imparfaite et laisse beaucoup à désirer. C'est ains que d'après Planta la daturine a la même composition que l'atropine, et beaucoup de chimistes admettent que ces deux principes sont identiques. Afin de ne plus revenir sur les alcaloïdes définis ou peu connus qui ont été décrits jusqu'à ce jour, je vais me borner à donner une liste de ceux qui sont généralement considérés comme des principes immédiats définis et distincts, tout en observant que quelques-uns d'entre eux pourraient bien venir se ranger plus tard dans d'autres séries, n'appartenant plus à la classe des alcaloïdes.

L'agrostemine qui se rencontre, d'après Schulze, dans la nielle des blés.

L'aribine extraite de l'ariba rubra du Brésil, par Rieth (1), offrant le premier exemple d'une base organique non oxygénée, solide et cristallisable.

La bébéerine, principe fébrifuge retiré par Rodie de l'écorce de bebeeru, étudié par Maglagan, Tilley et Planta.

La berberine, découverte par Buchner et Herberger dans l'épine vinette, caractérisée comme alcaloïde par Fleitmann et retrouvée dans la racine du cocculus palmatus par Boedeker.

La chélérytrine, retirée de la grande chelidoine par Probst et Pollex, identique d'après Schiel avec la base que l'on peut extraire de la sanguinaire du Canada.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. 54, p. 247, 1861.

La cinchovatine, découverte par Manzini dans le quinquina de Jaën qui est aussi le quinquina blanc de la Condamine et l'écorce du cinchona ovata de la flore du Pérou (1).

La cocaïne, qui existe d'après Niemann et Woehler dans une sorte de thé, l'erythroxylon coca.

La corydaline retirée par Wackenroder de la racine de corydale et de celle de l'aristolochia serpentaria.

La curarine, extraite du curare par Preyer, étudiée dans ses effets pysiologiques par Cl. Bernard (2) .

L'harmaline découverte dans les graines du Peganum harmala par Goebel, plante qui renferme aussi, suivant Fritzsche, un autre alcali végétal, l'harmine.

L'igasurine que l'on obtient, d'après Desnoix, en évaporant les eaux mères qui proviennent de la préparion de la strychnine et de la brucine.

La jervine, extraite par E. Simon du veratrum album.

La lobéline, narcotique violent, volatil en partie, retiré par Bastick et Procner du lobelia inflata.

La thebaïne, la papaverine, l'opianine principes extraits de l'opium, le premier par Thiboumery, le second par Merck et le dernier par Kugler dans l'opium d'Égypte.

La ricinine, trouvée dans les semences du ricin par Tuson et peut-être identique avec l'alcaloïde que Brandes a signalé dans la cascarille (3) .

La ratantine, retirée par Wittslein d'un extrait de ratantia, substance très-voisine mais non identique avec la tyrotine, d'après Ruge (4).

---

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 6, p. 127, 3e série.

(2) *Comptes rendus*, T. 60, p. 1327 et 1346.

(3) *Journal fur praktische Chemie*, T. 94, p. 444.

(4) *Chemical Centrabl*, p. 1054, 1864.

La spartéine, retirée par Stenhouse du spartium scoparium.

On a pu remarquer que jusqu'en 1832, les chimistes n'ont retiré des végétaux que des bases fixes et solides. A la vérité la cinchonine est volatile, mais elle se rapproche des autres alcaloïdes par l'ensemble de ses propriétés, notamment par son mode de préparation. Nous arrivons maintenant à la découverte des bases salifiables liquides et volatiles. Les deux premières qui ont été connues avec certitude sont la conicine et la nicotine : leur histoire est intéressante à plus d'un titre.

La conicine, entrevue par Brandes et Peschier en 1820, puis par Giesecke en 1827, n'a été préparée à l'état de pureté qu'en 1832 par Geiger. Son existence en tant qu'alcaloïde a été l'objet de vives controverses, ses propriétés alcalines pouvant, avec quelque apparence de raison, être attribuées à l'ammoniaque qui l'accompagne toujours dans sa préparation par les alcalis caustiques (1). En 1835, la Société de pharmacie de Paris nomma une commission pour élucider cette question, et l'année suivante, dans un très-beau mémoire, Henry et Boutron établirent définitivement :

1° Que la ciguë, distillée avec de l'acide sulfurique, ne donne qu'une huile essentielle, non vénéneuse, analogue à celle que l'on rencontre dans les autres ombellifères;

2° Que les semences de ciguë, additionnées de soude caustique, fournissent à la distillation un liquide huileux, extrêmement vénéneux, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, saturant parfaitement les acides en donnant des sels cristallisables;

3° Que cet alcaloïde préexiste dans la ciguë puisque

---

(1) Deschamps, *Journal de Pharmacie*, T. 21, p. 77.

l'on peut l'extraire directement des semences sans l'intervention des alcalis caustiques (1).

De son côté le docteur Christison, dans une lettre adressée à Robiquet, démontrait par des expériences physiologiques que la conicine possède exactement toutes les propriétés de la ciguë, et qu'elle produit l'asphyxie en agissant spécialement sur les muscles de la respiration.

Dix ans avant les recherches de Brandes, Vauquelin, dans un mémoire lu à la Société de pharmacie en 1809, put affirmer que le tabac contenait non-seulement de l'acide malique, mais encore « un principe âcre, volatil, « sans couleur, différant de tous ceux connus et donnant « au tabac le caractère particulier qui le fait distinguer de « toute autre préparation végétale. » Vauquelin fait de plus la remarque que ce principe est alcalin, mais il attribue cette propriété à l'ammoniaque qui l'accompagne constamment dans sa préparation.

Ce n'est que vingt ans ans après ces recherches que Posselt et Reimann retrouvèrent ce même principe, qu'ils désignèrent sous le nom de nicotine et auquel ils attribuèrent des propriétés alcalines. Robiquet ayant élevé des doutes sur ce dernier point (2), Boutron et Henry firent cesser toute controverse par des expériences précises : « La nicotine, même entièrement exempte d'ammoniaque, « possède une alcalinité très-réelle et doit, par conséquent, « prendre rang parmi les bases alcalines les plus puis- « santes du règne organique... Elle contient une quan- « tité d'azote considérable, et l'on doit la regarder comme « l'un des poisons les plus actifs du règne végétal (3). »

La découverte de la nicotine, ainsi que celle de la coni-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. 6, p. 345, 1836.
(2) *Dictionnaire Technologique*, article Tabac, 1832.
(3) *Journal de Pharmacie*, T. 22, 1836, p. 696.

cine, a été très-heureuse pour la science, car elle fit sortir les chimistes d'une voie qui n'allait pas tarder à devenir une impasse ; elle donna l'idée de rechercher, à l'aide de la distillation, des alcaloïdes non-seulement dans les végétaux, mais encore dans les produits les plus variés, tels que les goudrons de houille, les matières huileuses peu connues, etc. De là, il n'y avait qu'un pas pour arriver à la découverte des alcaloïdes artificiels obtenus, soit au moyen des matières organiques azotées, en particulier des alcaloïdes naturels, soit au moyen des carbures d'hydrogènes nitrés, des amides, des composés organiques, etc. Parmi les savants qui se sont distingués dans cette nouvelle voie, il faut citer Runge, Zinin, Fritzsche, Laurent et Gerhardt, le docteur Fownes, et surtout Hofmann, Wurtz, Anderson.

Lorsque l'on traite l'essence d'amandes amères par l'ammoniaque, on obtient un corps cristallin, l'hydrobenzamide de Laurent. Ce corps, chauffé à 120°, éprouve une transformation extrêmement curieuse : il se convertit en une vétritable base, l'amarine. Soumis à la distillation, il fournit une huile volatile et un alcaloïde nouveau, la lophine.

Une substance cristalline, analogue à l'hydrobenzamide et non moins remarquable, est celle que l'on obtient en traitant le furfurol par l'ammoniaque. Ainsi que l'a fait voir le premier le docteur Fownes (1), fait-on bouillir cet amide avec une dissolution étendue de potasse, il ne se dégage pas d'ammoniaque, mais il se dépose par le refroidissement de petites aiguilles ayant la même composition centésimale que la furfuramide, possédant des propriétés alcalines. La furfurine ainsi obtenue jouit même de propriétés basiques si énergiques qu'elle décompose le sel

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 17, p. 400.

ammoniaque en formant un chlorhydrate et en dégageant de l'ammoniaque.

Une autre base artificielle a été obtenue vers la même époque à l'aide d'un procédé plus général. Ce procédé, découvert par Gerhardt en 1843, consiste à soumettre à l'action des alcalis caustiques la quinine, la strychnine, et surtout la cinchonine : il se condense dans le récipient une base liquide, la quinoléine, qui ne renferme, comme la nicotine, que du carbone, de l'hydrogène et de l'azote (1). La même année, le docteur Auguste Wilhelm Hofmann, qui devait bientôt s'illustrer par tant d'admirables travaux sur les bases organiques volatiles, publiait son travail intitulé : « Études chimiques sur les bases organiques de l'huile de houille, » et décrivait sous le nom de *leukol* la base artificielle de Gerhardt; ce n'est que plus tard que l'identité de ces deux principes fut reconnue.

Une dizaine d'années avant Hofmann, Runge avait fait des recherches intéressantes sur le goudron de houille. Il était parvenu à en retirer six corps différents, dont trois étaient doués de propriétés alcalines : le kyanol, le leukol, le pyrol (2). Malheureusement il n'avait obtenu que des produits impurs, et ses assertions n'étant étayées d'aucune analyse, son travail passa presque inaperçu.

W. Hofmann reprend le travail de Runge dans son ensemble. Il constate d'abord que le goudron de houille donne : 1° des huiles volatiles plus légères et plus lourdes que l'eau ; 2° de l'ammoniaque qui se dégage pendant toute la durée de l'opération ; 3° un produit noir et poisseux qui reste dans la cornue. En étudiant chacun de ces produits séparément, il fait la remarque que c'est surtout dans

(1) Même recueil, T. 7, 1843, p. 129 et 251.

(2) *Poggend. Annal.* Bd. 31, p. 65 et 513 ; et 32, p. 308.

l'huile pesante que se trouvent concentrées les bases de Runge. Mettant habilement à profit les propriétés générales des alcaloïdes, il abandonne le procédé de la distillation qui est fort pénible, sature l'huile lourde par un courant d'acide chlorhydrique ou plus simplement par une solution concentrée d'acide chlorhydrique, puis décompose les sels obtenus par la potasse caustique. Il sépare ensuite le kyanol du leukol en s'appuyant sur l'inégale volatilité de ces deux bases; enfin, ayant obtenu chacune d'elles à l'état de pureté, il les soumet à une étude approfondie.

Il arrive souvent dans l'histoire des sciences qu'une découverte ne se fait pas d'un seul coup, mais d'une manière successive et graduelle, de telle sorte que plusieurs savants peuvent revendiquer l'honneur d'y avoir participé. Nous en avons déjà vu un exemple pour la morphine; en voici un autre encore plus remarquable peut-être pour le kyanol. En effet, antérieurement aux recherches d'Hofmann, Fritzsche ayant soumis l'indigo à l'action de la potasse caustique, obtint un acide particulier, l'acide anthranilique, lequel jouissait de la singulière propriété de se dédoubler en acide carbonique et en une base huileuse, l'aniline (1). Erdmann (2), à la suite d'un examen plus attentif, émit l'opinion que l'aniline n'était autre chose que la cristalline d'Unverdorben, retirée par ce savant de l'indigo dès l'année 1826. Ce n'est pas tout. Zinin, à l'aide d'une réaction extrêmement remarquable, venait de transformer la nitrobenzine en une nouvelle base appelée par lui benzidame, qui fut bientôt identifiée par Fritzsche avec l'aniline. Enfin, W. Hofmann, à la suite d'une étude comparative très-attentive, prouva jusqu'à l'évidence que la cristalline d'Unver-

---

(1) *Bulletin scientifique de Saint-Pétersbourg*, T. 7 et 8.

(2) Erdmann, *Journal*, Bd. 20, p. 457.

dorben, le kyanol de Runge, l'aniline de Fritzsche, la benzidame de Zinin, constituaient un seul et même corps, auquel il convenait de conserver le nom de cristalline en raison des magnifiques cristallisations salines qu'il fournit : « Le nom de kyanol est mauvais, car il a été appliqué à un « corps différent, et il tire son origine de deux mots, l'un « grec (κυανεος), l'autre latin (*oleum*) ; les mots aniline « et benzidame rappellent seulement que la base provient « de certaines décompositions. Je propose le nom de cris- « talline, à moins que celui de phénamide ne soit justi- « fié (1). » Néanmoins, le nom d'aniline a été généralement adopté, et Hofmann en prend volontiers son parti.

Ce que ces nouvelles recherches présentaient surtout d'important, c'est qu'elles venaient de mettre les chimistes en possession d'une méthode générale de préparation des alcaloïdes : la méthode de Zinin promettait non-seulement d'être féconde, mais encore faisait entrevoir la possibilité de relier les alcaloïdes entre eux, de les classer, en un mot de construire ces séries homologues dont l'établissement a tant contribué aux progrès de la science. Partant des carbures d'hydrogène, Hofmann et Muspratt découvrent la toluidine, homologue de l'aniline (2); puis ils retirent de la nitraniline une nouvelle base, l'azophénylamine (3). Nicholson, de son côté, faisait connaître la cumidine (4).

Hofmann poursuivant seul, avec un zèle infatigable, l'étude des bases volatiles, imagine de faire réagir le cyanogène sur l'aniline, la toluidine et la cumidine ; ce qui lui donne, contre son attente, trois bases nouvelles : la cyaniline, la cyanotoluidine, la cyanocumidine. Substituant au

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 9, 1843.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. 54, p. 1.
(3) Même recueil, T. 57, p. 215.
(4) Même recueil, T. 49, p. 213.

cyanogène, les bromures, chlorures et iodures de cyanogène, « afin de pouvoir éliminer de l'hydrogène dont la « place serait alors remplie par du cyanogène (1), » il obtient, à sa grande surprise, le chlorhydrate d'une nouvelle base, la mélaniline, corps qu'il rapproche de la mélanine de Liebig, et susceptible de s'unir directement au cyanogène pour former une dicyanomélaniline.

Les recherches d'Hofmann eurent un autre résultat encore plus inattendu, celui de permettre à cet illustre chimiste de généraliser une découverte extrêmement importante faite vers la même époque en France.

En soumettant à l'action de la potasse caustique les anciens éthers cyaniques, les éthers cyauriques, puis les urées, M. Wurtz obtint de nouveaux alcaloïdes dont la découverte avait été prophétisée à sept années de distance par Liebig dans les termes suivants : « Si l'on pouvait sub-« stituer à l'amidogène des oxydes de méthyle et d'éthyle, « on obtiendrait à coup sûr des corps tout à fait compara-« bles à l'ammoniaque elle-même. »

Voici comment M. Wurtz résume sa belle découverte : « On peut remplacer dans l'ammoniaque une molécule « d'hydrogène par une molécule de méthyle, d'éthyle, « d'amyle, et l'on obtient une série de composés qui ont « une analogie de propriétés frappante avec l'ammonia-« que elle-même. Ce sont des bases puissantes ; je les dé-« signe sous le nom de méthylamine, d'éthylamine, d'amy-« lamine (2). »

Si les idées théoriques qui précèdent sont contestables et ne doivent être admises qu'avec la plus grande réserve,

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, T. 24, p. 67, 1848.
(2) Même recueil, T. 29, p. 305.

il faut reconnaître toutefois qu'elles ont exercé une grande influence sur les progrès de la science. En voici la preuve.

A la nouvelle de la découverte de l'éthylamine, Hofmann se posa la question suivante : Si un équivalent d'hydrogène peut être remplacé par un groupe hydrocarboné, pourquoi le deuxième et le troisième équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque ne jouiraient-ils pas de la même propriété? Faisant d'abord réagir l'éther bromhydrique sur l'ammoniaque, il obtint l'éthylamine; cette dernière, soumise à l'action du même réactif, donna la diéthy lamine, puis la triéthylamine. Tout autre savant, voyant ses pr visions théoriques réalisées, se fût tenu pour satisfait; mais heureusement pour la science, Hofmann n'accorda qu'une confiance limitée aux spéculations qui venaient de lui donner de si beaux résultats. Aussi, prenant avant tout l'expérience pour guide, il fit réagir l'éther bromhydrique sur la triéthylamine; contre toute attente, il vit qu'il se produisait une nouvelle réaction, qu'il y avait production d'un bromhydrate, de cristaux blancs, opaques, mais dans le cas actuel d'une formation difficile. Substituant à l'éther bromhydrique l'éther iodhydrique, la réaction s'effectua cette fois rapidement, le mélange se prit en masse et un nouvel iodure fut obtenu, l'iodure de tétréthylammonium. Cet iodure traité par l'oxyde d'argent fournit une base nouvelle, comparable à la potasse caustique, l'oxyde de tétréthylammonium.

Hofmann embrassa d'un seul coup d'œil la généralité de sa découverte; il combina l'ammoniaque non-seulement avec un seul et même alcool, mais encore avec deux, trois, quatre alcools différents. C'est ainsi qu'en soumettant l'oxyde de méthylodiéthylamylammonium, il obtint la méthyléthylamylamine; que l'iodure d'éthyle en réagissant

sur la diéthylaniline, lui donna des cristaux d'iodure de phénylotriéthylammonium, etc. (1).

On peut le dire, sans être taxé d'exagération, si d'une part les idées théoriques qui ont amené la découverte non pas de l'éthylamine et de l'iodure de tétréthylammonium, mais seulement celle de la diéthylamine, de la triméthylamine et des corps analogues, doivent être rejetées et tomber dans l'oubli, il n'est pas douteux, d'autre part, que MM. Wurtz et Hofmann, par la découverte des ammoniaques composées, n'aient élevé à la science un monument impérissable. Quel que soit l'avenir réservé à la chimie, cette découverte est une de celles qui font époque dans l'histoire de la science. Elle donna aux recherches sur les alcaloïdes une impulsion nouvelle et en peu de temps un grand nombre de résultats importants furent obtenus.

Parmi ces nouvelles découvertes, il faut citer d'abord celles d'Anderson sur les produits de la distillation sèche des matières animales. Cet habile chimiste parvint à retirer de l'huile animale de Dippel, déjà examinée par Unverdorben, la pétinine et la pyridine, la picoline et la lutidine, isomères de l'aniline et de la toluidine (2). Portant ensuite ses investigations sur l'huile obtenue dans la distillation des os pour la formation du noir d'ivoire, il constata que ce liquide contenait :

1° De la méthylamine;

2° De la propylamine (ou un isomère) ;

3° Les bases de l'huile de Dippel : picoline, lutidine, pyridine.

Vers la même époque, Wertheim trouvait dans la saumure de harengs une base qu'il identifia avec la propy-

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 33, 1851, p. 108.

(2) *Edinburgh, Philosophical transactions*, T. 20, p. 2.

lamine. Hofmann ayant repris ce travail, démontra que ce corps était de la triméthylamine, puis en terminant son mémoire, il émet des doutes sur l'identité de la pétinine d'Anderson avec la butylamine (1).

Parmi les recherches analogues aux précédentes, citons encore les suivantes.

D'après Babo et Hirsbrunn (2), la sinkaline, nouvel alcaloïde qui résulte du dédoublement de la sinapine, fournit de la methylamine à la distillation. La dicyanocodéine, soumise à l'action des alcalis, donne, suivant Anderson, de l'ammoniaque, de la méthylamine et de la propylamine; la narcéine et la thébaïne, toujours d'après le même savant, oxydées par l'acide nitrique, conduisent à des résultats analogues. En faisant réagir sur la caféine, soit le chlore (Rochleder), soit la potasse caustique (Wurtz), on obtient encore de la méthylamine, alcaloïde qui se développe même dans le café, comme on l'a reconnu depuis, sous la seule influence de la torréfaction.

Un mode curieux de production des ammoniaques composées a été découvert par Gossmann. En distillant du bisulfite d'aldéhyde ammoniaque avec de l'hydrate de chaux, ce savant a obtenu de l'éthylamine; le bisulfite d'ammoniaque et d'essence d'amandes amères fournit, dans les mêmes circonstances, de l'amarine et de la lophine (3). Il était vraisemblable d'après cela que l'aldéhyde cinnamique soumise au même mode de traitement, donnerait un dérivé cinnamique; on obtiendrait dans ce cas, suivant Gossmann, de la triphénylamine, mais on a émis des doutes sur cette réaction (4).

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie* (nouvelle série), T. 7, p. 116.

(2) Même recueil, T. 8.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. 17, p. 329, et T. 100, p. 57.

(4) Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, T. 49, p. 272, 1857.

Parmi les recherches de ce genre, on peut encore rappeler ici celles de Limpricht et de Schawnert sur la leucine et l'alanine. La leucine, homologue de la glycocolle et de l'alanine, s'obtient, comme cette dernière, en traitant le valéral-ammoniaque par l'acide cyanhydrique en présence de l'acide chlorhydrique (1) ; or, d'après Schawnert, la leucine, sous la seule influence de la chaleur, se décompose en acide carbonique et en amylamine, réaction analogue à celle qui a donné de l'aniline entre les mains de Fritzsche par la distillation de l'acide anthranilique. L'alanine de Strecker se dédouble semblablement en acide carbonique et en éthylamine.

Ici viennent prendre place les intéressants mémoires de Greville Williams sur la cinchonine et sur la distillation des schistes bitumineux du Dorsetshire.

Ce savant ayant soumis à l'action de la chaleur plus de 3 kilogrammes de cinchonine (2), obtint dans cette opération au moins sept bases différentes, principalement de la lutidine, de la collidine, de la quinoléine, volatiles au-dessous de 250° ; au-dessus de 260°, distille une nouvelle base, la lépidine, homologue supérieur de la quinoléine de Gerhardt.

A la distillation, les schistes du Dorsetshine abandonnent un grand nombre d'alcaloïdes que l'on peut diviser en deux séries :

1° Ceux qui sont solubles dans l'eau et volatils au-dessous de 160°;

2° Ceux qui passent au-dessus de 160°, peu solubles dans l'eau.

L'auteur a pu caractériser la lépidine, la picoline, la

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. 44, p. 245, et T. 51.

(2) *Transactions of the royal Society of Edinburgh*, T 21, part. 3.

lutidine; enfin au-dessus de 260°, il a obtenu une base nouvelle, la parvoline.

Ces recherches sont importantes en ce sens qu'elles complètent la série des bases isomères de l'aniline et de ses homologues, comme le montre le tableau suivant.

1re SÉRIE.		2e SÉRIE.	
Base.	$C^{10}H^{5}Az$	Pyridine	$C^{10}H^{5}Az$
Aniline.	$C^{12}H^{7}Az$	Picoline.	$C^{12}H^{7}Az$
Toluidine.	$C^{14}H^{9}Az$	Lutidine	$C^{14}H^{9}Az$
Xylidine.	$C^{16}H^{11}Az$	Collidine	$C^{16}H^{11}Az$
Cumidine.	$C^{18}H^{13}Az$	Parvoline.	$C^{18}H^{13}Az$ (1).

Tous ces résultats n'étant qu'une suite nécessaire des travaux de MM. Wurtz, Hofmann, Anderson, je n'y insisterai pas davantage.

Arrivons maintenant à des découvertes du plus haut intérêt, dues principalement aux belles recherches de MM. Cahours et Hofmann.

En 1847, M. Paul Thénard faisait réagir l'éther méthylchlorhydrique sur le phosphure de calcium et obtenait une série de corps correspondant aux composés que le phosphore forme avec l'hydrogène, et dans lesquels on pouvait théoriquement admettre que ce dernier corps simple était remplacé par une quantité équivalente du radical hypothétique méthyle; substituant l'éther chlorhydrique ordinaire à l'éther méthylchlorhydrique, il obtint des résultats analogues, mais qu'il ne fit que signaler (2). Ces expériences étaient difficiles et les produits de ces réactions dangereux à examiner; aussi ces essais passèrent-ils presque inaperçus. Les découvertes de

---

(1) C = 6; H = 1.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, T. 21, p. 144, et T. 25, p. 892.

MM. Wurtz et Hofmann leur donnèrent un relief d'autant plus inattendu que l'obtention de la triéthylstibine et de la triéthylarsine faisait entrevoir la possibilité de résoudre la question suivante : le phosphore est-il un corps simple qu'il faut placer entre l'azote et l'arsenic ?

Ces considérations théoriques engagèrent MM. Cahours et Hofmann à reprendre en commun l'étude des composés organiques du phosphore, étude à peine ébauchée par P. Thénard.

Remplaçant d'abord l'éther méthylchlorhydrique qui est gazeux et d'un emploi difficile par l'éther méthyliodhydrique et substituant au phosphure de calcium le phosphure de sodium qui s'obtient par combinaison directe, ces deux savants constatèrent que dans cette réaction trois produits au moins prenaient naissance :

1° Un liquide très-inflammable analogue au cacodyle;

2° Un liquide très-volatil, moins inflammable que le précédent, ayant une composition analogue à la triméthylamine et à la triméthylstibine;

3° Un corps solide magnifiquement cristallisé, de la nature de l'iodure de tétraméthylamonium (1).

Abandonnant cette première méthode de préparation déjà plus commode que celle de P. Thénard, mais encore d'une exécution difficile, MM. Cahours et Hofmann imaginent de faire réagir le therchlorure de phosphore sur le zinc-méthyle : ils obtiennent un composé particulier qui, soumis à la distillation en présence de la potasse, abandonne de la triméthylphosphine. Le zinc-éthyle étant substitué au zinc-méthyle, on recueille de la triéthylphosphine ; et cette dernière, traitée par l'éther éthyliodhydrique, donne de l'iodure de phosphéthylium que l'oxyde d'argent trans-

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 51, p. 5, 1857.

forme à son tour en oxyde de phosphéthylium c'est-à-dire en un composé qui ne diffère de l'oxyde de tétréthylammonium, qu'en ce que l'azote y est remplacé par du phosphore.

Ainsi l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine jouent un rôle analogue en chimie organique. Mais tandis que les composés phosphorés sont encore basiqes, les composés de l'arsenic et de l'antimoine ne s'unissent plus aux acides et doivent être considérés comme de véritables radicaux organiques, puisqu'ils se combinent directement à l'oxygène, au chlore, au brome, à l'iode, au soufre. D'où il suit que la triéthylphosphine établit le passage entre les ammoniaques composés d'une part, et les radicaux organiques d'autre part, la triéthylarsine et la triéthylstibine, par exemple.

Ces recherches sur les bases phosphorées ont été dans la suite poursuivies par Hofmann avec une rare sagacité, dans une suite de mémoires ayant pour titre : « Faits « pour servir à l'histoire des bases phosphorées (1). »

La découverte des bases phosphorées acheva de donner à l'histoire des monamines toute sa généralité. La question semblait donc épuisée il y a une dizaine d'années, ou du moins menaçait de ne plus présenter qu'un intérêt secondaire, quand Hofmann eut l'heureuse idée d'examiner l'action du chloroforme sur l'aniline : ces nouvelles recherches amenèrent la découverte des diamines, des triamines, et en général des polyammoniaques. Voici les faits.

Le chloroforme, en réagissant sur l'aniline dans un tube scellé, détermine la formation d'un chlorhydrate d'une base nouvelle, insoluble dans l'eau, la formyle-diphényle-diamine (2).

---

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 62, p 385 (1er mémoire), 1861 ; T. 63, p. 257 (2e mémoire); T. 64, p. 110 (3e mémoire).

(2) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 54, p. 197, 3e série.

En faisant réagir le bichlorure d'éthylène sur l'ammoniaque, Natanson avait déjà obtenu antérieurement l'oxyde d'acétylammonium, lequel perd de l'eau à la distillation en donnant naissance à un alcaloïde nouveau, l'acétylamine (1); l'aniline substituée à l'ammoniaque donne de l'acétylaniline. Hofmann reprend cette dernière expérience, mais en substituant à la liqueur des Hollandais le bromure d'éthylène : quel n'est pas son étonnement d'obtenir trois bases nouvelles isomériques, dont la plus importante, l'éthylène-phénylamine, diffère totalement de l'acétylaniline ! En effet, cette base est absolument sans action sur le bromure d'éthylène, et comme elle ne se combine qu'avec un seul équivalent d'éther méthyliodhydrique, il convient de doubler sa formule, ce qui en fait une diamine, la diéthylène-diphényle-diamine. L'auteur invoque à l'appui de cette interprétation l'action de la chaleur; tandis que les dérivés monoammoniaques de l'aniline sont tous v.latils, la nouvelle base ne peut se volatiliser sans décomposition, se rapprochant par là de la mélaniline et de la formyle-diphényle-diamine qui sont des diamines bien caractérisées.

Le bichlorure de carbone attaque aussi l'aniline vers 180°, et cette réaction conduit à des résultats analogues aux précédents. On obtient une base que l'on peut, suivant Hofmann, considérer soit comme une triamine, soit plutôt comme une diamine, la cyano-triphényle-diamine, qui devient alors un corps analogue à la mélaniline (2).

En résumant le beau travail d'Hofmann, on voit que l'auteur admet dans la série phénylique quatre diamines bien caractérisées, dans l'hypothèse que le cyanogène peut constituer l'un des éléments de ces bases :

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. 98, p. 291 (nouvelle série).
(2) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 54, 1858.

1° La diéthylène-diphényle-diamine ;
2° La formyle-diphényle-diamine ;
3° La cyano-diphényle-diamine (mélaniline) ;
4° La cyano-triphényle-diamine.

Les expériences précédentes portent sur une monamine de la série aromatique. Il était intéressant de faire des études analogues sur les monamines des alcools ordinaires. Comme la triméthylamine s'obtient en quantité relativement considérable, Hofmann fit d'abord réagir cet alcali tertiaire sur le bromure d'éthylène (1), en présence de l'éther. L'attaque commence à la température ordinaire, mais chose remarquable, ces deux corps se combinent purement et simplement, et le brome existe dans la masse cristalline qui en résulte sous deux formes différentes, puisque la moitié seulement de ce métalloïde peut être éliminée par l'azotate d'argent. Néanmoins tout le brome est éliminé par l'oxyde d'argent, et l'on obtient une base oxygénée nouvelle, l'hydrate d'oxyde de triméthyle-vinyle-ammonium.

Poursuivant leurs recherches dans la même direction, MM. Cloez et Hofmann nous ont fait connaître l'éthylène-diamine, la diéthylène-diamine, et la triéthylène-diamine, corps analogues à la diéthylamine et à la triéthylamine, c'est-à-dire que l'on peut considérer comme les ammoniaques composées du glycol.

Dans le même ordre d'idées citons encore les recherches de Maxwell Simpson, de Fittig et surtout celles de M. Wurtz.

Le premier de ces savants traitant le tribromure d'allyle de M. Wurtz par l'ammoniaque, obtint le bromhydrate d'une nouvelle base, la dibromallylamine, composé

(1) *Loco citato*, p. 556.

qui peut réagir sur l'éther iodhydrique, ce qui donne une nouvelle base éthylée, l'éthyle-dibrom-allyl-ammoniaque. Si on remplace le tribromure d'allyle par la trichlorhydrine, on donne naissance, suivant Eugler, à de la dimonochlorallylamine ; dans le but d'arriver à la diallylamine, l'auteur a invoqué l'action de l'hydrogène naissant, mais cette tentative est restée sans résultat (1).

D'après Pfeffer et Fittig, lorsque l'on chauffe le tétrachlorure de glycide avec une solution alcoolique saturée de gaz ammoniac, il se forme une nouvelle base volatile, la diallylamine tétrachlorée (2). Le toluène chloré attaque l'aniline, suivant Fleischer, et l'on obtient un isomère de la phenyltoluylamine d'Hofmann. Ces faits rentrent dans l'histoire des monamines. En voici d'autres non moins curieux et encore plus inattendus. M. Wurtz a observé « que l'oxyde d'éthylène et l'ammoniaque s'u- « nissent directement et avec dégagement de chaleur, « pour former des bases oxygénées qui possèdent une « constitution particulière (3). » On obtient ainsi deux bases qui résultent de l'addition des éléments de l'ammoniaque avec deux ou trois molécules d'oxydes d'éthylène, sans qu'il y ait élimination d'eau : la dioxéthylénamine et la trioxéthylénamine. La combinaison de l'ammoniaque avec un seul équivalent d'oxyde n'a pas été obtenue par ce procédé, mais on obtient l'hydrate d'oxéthyl-ammonium en traitant l'ammoniaque par le glycol monochlorhydrique (Wurtz). L'auteur fait remarquer « que ces bases oxyé- « thyléniques diffèrent notablement, quant à leur mode « de formation et à leur constitution, des bases artificielles

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. 162, p. 77, 1867.
(2) Même recueil, T. 135, p. 359.
(3) *Leçons de la Société chimique de Paris*, 1860, p. 136 et 137.

« actuellement connues, et qu'elles constituent un nou-
« veau type auquel sans doute on pourra rattacher par la
« suite un certain nombre d'alcaloïdes oxygénés natu-
« rels. » Mais revenons aux dérivés de l'aniline, qui ont pris dans ces dernières années une si grande importance.

On a vu précédemment qu'en traitant l'aniline par le perchlorure de carbone, on obtient la cyano-triphénylediamine. Indépendamment de cette base, il s'en forme encore d'autres, notamment un composé qui possède en solution une magnifique couleur rouge. Cette observation, qui est due à Hofmann et qui date de 1858, est la première de ce genre qui ait été faite dans la série aromatique; la difficulté d'obtenir un produit suffisamment pur pour l'analyse fit ajourner l'étude de ce produit; on était bien loin de soupçonner que l'aniline était susceptible de fournir des matières colorantes d'une richesse incomparable, et cependant cette découverte était proche. En effet, des industriels français, MM. Renard frères et Franc, obtinrent en 1859 la même matière colorante, et cela, d'une manière beaucoup plus facile, en faisant réagir sur l'aniline le perchlorure d'étain. Les échantillons de ce nouveau produit, appelé *fuschine*, ayant été remis à M. Béchamp, ce chimiste se crut en droit de conclure que :

1° La réaction s'accomplit dans tous les cas, sans perte de poids, sous l'influence d'un grand nombre de sels à bases réductibles;

2° L'acide du composé métallique n'entre pas dans la génération de la fuschine (1).

Cependant M. Béchamp n'obtint pas la base à l'état de pureté, ce qui explique pourquoi il ne put en déterminer la véritable formule. E. Kopp, dans une notice sur le rouge

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 59, p. 396, 1860.

d'aniline, n'est pas plus heureux, car il assimile la fuschine à une trianiline mononitrée (1).

Hofmann reprend cette étude, et afin de rappeler l'origine de la nouvelle base, il propose de substituer à la dénomination de roséine, proposée par Nicholson, celle *de rosaniline*. Il observe, chose remarquable, qu'en décomposant l'acétate de rosaniline par l'ammoniaque, on obtient des aiguilles blanches, parfaitement incolores, insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'eau et même dans l'alcool, devenant rapidement roses, puis d'un rouge foncé à l'air, sans augmenter sensiblement de poids. Ces cristaux incolores constituent la rosaniline pure qui est une triamine triacide.

Traitée par l'hydrogène naissant, par l'acide sulfhydrique, ou mieux par le sulfhydrate d'ammoniaque, la rosaniline donne une nouvelle triamine, la leukaline, par une simple fixation de deux équivalents d'hydrogène. Ces deux substances azotées, leukaline et la rosaniline, présentent donc entre elles la même relation que celle que l'on observe entre l'indigo blanc et l'indigo bleu.

Tout en établissant la formule de la rosaniline, Hofmann, dans son mémoire, s'abstient prudemment d'en donner une formule rationnelle (2). Il fait seulement observer que la leukaline se transforme par les agents oxydants en rosaniline, et que celle-ci donne à son tour une poudre brune dont il ignore la composition ; qu'enfin, « ces deux « corps doivent être considérés comme les prototypes de « deux séries de matières colorantes que l'on ne peut « manquer d'obtenir avec les homologues de l'aniline. »

La constitution de la rosaniline a été l'objet de nom-

---

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 62, p. 222, 3e série.
(2) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 65, p. 207.

breuses recherches desquelles il résulte que l'aniline pure est incapable de donner naissance, dans les circonstances ordinaires, à la rosaniline, qu'il en est de même de la toluidine pure, mais qu'il en est tout autrement quand on opère sur un mélange de ces deux bases (1).

Lorsque l'on traite les sels de rosaniline par divers réactifs, on obtient des teintes de violet, de bleu, de gris, etc. Parmi ces nouveaux composés, il faut surtout citer les combinaisons de la rosaniline avec les aldéhydes. Au surplus, les aldéhydes se combinent également avec d'autres alcaloïdes; par exemple, avec les monamines, pour donner naissance à des diamines nouvelles (2). C'est ainsi que la toluilène-dibenzyle-diamine se transforme en amarine, sous la seule influence de la chaleur; que la combinaison d'aldéhyde et de sulfite d'aniline donne dans les mêmes circonstances la diéthylidène-diphénamine, etc. C'est peut-être ici le lieu de rappeler que l'ammoniaque elle-même est susceptible d'engendrer des combinaisons analogues; d'après Claus, l'acroléine ammoniaque donne à la distillation et par déshydratation une base nouvelle; il en est de même, suivant Erdmann, du valéral ammoniaque chauffé à 130°, etc.

L'aniline et la toluidine ne sont pas les seuls alcalis organiques capables de fournir des matières colorantes. En effet, dès l'année 1850, Piria oxydait de la napthylamine et obtenait une matière colorante violette qui résulterait, d'après Hugo Schiff d'une simple fixation d'oxygène, mode de formation qui s'éloigne complétement de celui qui se rapporte à la rosaniline (3) dans lequel deux équivalents de toluidine paraissent se combineravec un équivalent d'a-

(1) Hofmann, *Comptes rendus*, T. 56, p. 1033 et 1062, 1863.
(2) Hugo Schiff, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. 140, p. 92, 1866.
(3) Hugo Schiff, *Comptes rendus*, T. 57, p. 981.

niline, et élimination d'hydrogène. D'un autre côté, d'après Gottlieb, la dinitrophénylamine bouillie avec du sulfhydrate d'ammoniaque donne une eau d'un rouge cramoisi magnifique, la nitrazophénylamine, ou plutôt la nitrophénylène-diamine (1). Quand on fait réagir de la soude sur la lépidine et sur la leucoline ou mieux sur un mélange de ces deux bases, préalablement traitées par l'éther amyliodhydrique, on obtient une belle matière colorante bleue qui a reçu le nom de cyanine. Cette nouvelle base est peu stable : suivant Schoenbein (2), elle se modifie sous la seule influence de la lumière et sa solution alcoolique, décolorée par l'ozone, prend une belle couleur rouge à la lumière. On voit d'après les exemples qui précèdent que la formation de dérivés colorés paraît constituer l'un des caractères distinctifs des alcaloïdes. Ces colorations se manifestent même dans des cas curieux, par exemple, comme je l'indique à la fin de ce travail, en traitant par le courant électrique des solutions salines ; c'est ainsi que la brucine en solution acide prend instantanément une couleur rouge sang, que la solution de quinine devient rouge, que celle de codéine prend une teinte jaune qui passe rapidement au jaune orangé, etc.

On a pu faire la remarque que les alcalis organiques qui ont été surtout étudiés sont ceux qui proviennent des végétaux ou qui ont été formés artificiellemeut dans les laboratoires. Indépendamment de ceux qui ont été préparés, comme on l'a vu, à l'aide des matières animales soumises à la distillation, il en existe un certain nombre qui ont été retirés des tissus ou des liquides de l'économie. Je me bornerai à citer les deux faits suivants, relatif à la névrine et à la guanine.

---

(1) Hofmann, *Quaterly Journal of the Chemical Society*, T. 15, p. 51.
(2) *Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel*, 4ᵉ part., p. 189.

En 1865, dans le cours de mes recherches chimiques sur le cerveau (1), j'ai observé dans un extrait aqueux la présence d'un alcaloïde ; un examen attentif fait en commun avec mon savant maître, M. le professeur Berthelot, ayant démontré que ce produit n'était pas de l'urée, je me proposais de revenir sur cette question lorsque des recherches sur ce point de la science furent publiées en Allemagne par M. Liebreich et Ad. Bayer (2). D'après ce dernier savant, la neurine n'est point identique, comme on l'a cru d'abord, avec la base obtenue par Hoffmann en faisant réagir le bromure d'éthylène sur la triméthylamine : c'est de l'hydrate de triméthyloxéthlammonium. Dybkowsky (3) l'identifie avec la choline que M. Strecker a retirée de la bile du porc et qui existe aussi dans celle du bœuf ; enfin MM. Claus et Keesé rapprochent la névrine de la sincaline, qui est, comme on l'a vu, un dérivé de la sinapine (4). La synthène de l'hydrate d'oxéthyl-triméthyl-ammonium a été faite par M. Vurtz (5) en traitant le glycol monochlorhydrique par la triméthylamine.

La guanine, découverte dans le guano par Unger, étant traitée par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, fournit une base à réaction fortement alcaline, la guanidine Hofmann. (5) a fait la synthèse de cette dernière en traitant une solution alcoolique de chloropicrine par de l'ammoniaque ; on obtient encore la même base en traitant par l'ammoniaque l'orthocarbonate d'éthyle de M. Bassett (6).

---

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1866.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. 140, p. 306, 1866 et T. 162, 1867.

(3) *Journal für praktische Chemie*, T. 100, p. 153, 1867.

(4) Même recueil, T. 102, p. 24, n° 17.

(5) *Comptes rendus*, T. 65, p. 1015. — Hofmann, T. 52, p. 1210

(6) Hofmann, *Annales de Physique et de Chimie*, T. 8, p. 466, 4e série.

J'ai tracé dans les pages qui précèdent un tableau aussi fidèle que possible de l'histoire de la découverte des principaux alcalis organiques, en m'appuyant sur les mémoires originaux dans la plupart des cas. J'ai dû chemin faisant parler incidemment des méthodes générales de préparation ; il est nécessaire maintenant de revenir sur ce dernier point et de préciser ces méthodes en quelques mots.

Au point de vue de leur préparation, on peut assez exactement diviser les alcalis organiques en deux séries, les alcalis naturels et artificiels ; les premiers se subdivisant à leur tour en deux sections, suivant qu'ils sont fixes ou volatils.

Les alcalis organiques naturels sont rarement à l'état libre dans la nature. Lorsque cette circonstance se présente, on peut les obtenir directement au moyen d'un dissolvant approprié ; tel est le cas de la narcotine que l'on peut extraire de l'opium par l'éther (Robiquet), ou plus facilement encore, comme on l'a reconnu depuis, par l'essence de térébenthine. Le plus souvent l'alcali est à l'état salin ; c'est ainsi que la morphine est en partie combinée à l'acide méconique, la quinine et la cinchonine à l'acide quinique et au rouge cinchonique, la solanine et la nicotine à l'acide malique, la strychnine à l'acide igasurique, etc.

Si l'on remarque, d'une part, que les acides organiques sont peu énergiques, d'autre part, que la plupart des alcalis fixes, y compris la cinchonine, sont très-peu solubles dans l'eau, on en déduira le procédé de préparation suivant : faire bouillir la substance convenablement divisée dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, précipiter la solution filtrée par un alcali ou un carbonate alcalin, reprendre le précipité par un menstrue approprié, l'alcool, l'éther, le chloroforme, qui

s'empare de la base organique et l'abandonne par évaporation. Le produit ainsi obtenu est rarement pur ; on le purifie soit par des cristallisations successives, soit en le transformant en un sel facilement cristallisable que l'on décompose ensuite par l'ammoniaque.

Les alcalis organiques volatils se préparent d'une manière différente. On effectue la distillation en présence d'un alcali caustique, la potasse ou la chaux ; l'alcaloïde mis en liberté est entraîné par la vapeur d'eau et recueilli dans un récipient refroidi ; on le débarrasse de l'ammoniaque qu'il contient toujours, soit en l'agitant avec de l'eau, s'il est insoluble, soit en faisant usage de la machine pneumatique. On opère quelquefois différemment en se fondant sur la solubilité des alcaloloïdes dans l'éther. C'est ainsi que pour préparer la nicotine, il vaut mieux reprendre l'extrait aqueux à deux reprises différentes par de l'alcool, traiter ensuite l'extrait alcoolique par une solution concentrée de potasse, agiter avec de l'éther ; celui-ci est décanté, additionné d'acide oxalique, ce qui donne une masse sirupeuse d'oxalate de nicotine que l'on décompose par la potasse caustique : l'alcaloïde passe à la distillation et on l'obtient à l'état de pureté en le distillant de nouveau dans un courant d'hydrogène (1).

Ce mode opératoire est préférable à l'ancien procédé, car l'emploi simultané des alcalis et de la chaleur est très-défavorable pour le rendement.

Les alcalis organiques artificiels s'obtiennent à l'aide de méthodes variées dont quelques-unes présentent une grande généralité et sur lesquelles il convient de revenir. On peut diviser ces corps en monamines, diamines, triamines, etc. Les monamines, qui sont les plus connues et les mieux étudiées, ont été subdivisées en monamines pri-

(1) Schloesing, *Journal de Pharmacie*, T 12, p. 157, 2e série.

maires, secondaires, tertiaires et en hydrates d'ammonium quaternaires. Indiquons en quelques mots les procédés généraux qui permettent de les préparer. On obtient les monamines primaires :

1° Par la distillation des anciens éthers cyaniques en présence de la potasse (*Wurtz*); on recueille le produit dans de l'acide chlorhydrique, d'où l'on extrait l'alcaloïde à la manière de l'ammoniaque. Exemple :

$$C^4H^4\,(CyO.HO) + 2KHO^2 = C^2O^4.2KO + C^4H^4\,(AzH^3)$$ (1) ;

2° En traitant un éther à hydracide (*ou encore un éther nitrique*) par une solution alcoolique d'ammoniaque (*Hofmann*) :

$$C^4H^4\,(HI) + AzH^3 = C^4H^4\,(AzH^3)\,HI\,;$$

On décompose l'iodhydrate ainsi obtenu par la chaux.

3° Par l'action de l'hydrogène naissant sur les nitryles (*Mendius*) :

$$C^4H^3Az + H^4 = C^4H^4\,(AzH^3).$$

Ces trois premiers procédés sont généraux et s'appliquent à tous les alcools :

4° En traitant les carbures d'hydrogène nitrés par des agents réducteurs (*Zinin*), tels que le sulfhydrate d'ammoniaque, l'amalgame de sodium, l'acide iodhydrique, le fer et l'acide acétique, etc. :

1° $C^{12}H^6 + AzHO^6 = C^{12}H^5\,(AzO^4) + H^2O^2.$
2° $C^{12}H^5\,(AzO^4) + 3H^2 = C^{12}H^7Az + 2H^2O^2.$

Le procédé de Zinin ne s'applique qu'aux alcools de la série aromatique et aux séries encore moins hydrogénées ; il arrive parfois qu'il fournit un alcaloïde isomère de ceux

(1) $C = 6$; $H = 1$; $O = 8$.

que l'on obtient par les méthodes précédentes (*Cannizaro*).

5° Par l'action du sel ammoniaque sur l'alcool (*Berthelot*) (1) :

$$C^4H^4(H^2O^2) + HCl.AzH^3 = C^4H^4(AzH^3).HCl + H^2O^2.$$

6° En soumettant à l'action du courant électrique un alcaloïde naturel en solution acide (*Edme Bourgoin*) (2).

7° En distillant les substances azotées, soit directement, soit en présence de la potasse ou de la chaux. C'est ainsi que la caféine mise en ébullition avec de la potasse donne de la méthylamine ; la codéine de la méthylamine et de l'éthylamine ; chauffée à 250° avec de la potasse caustique, la narcotine donne un produit alcalin qui contient de la méthylamine et de la propylamine (*Wertheim*), etc.

Les monamines secondaires, tertiaires et quaternaires s'obtiennent par le procédé d'Hofmann qui est tout à fait général. Pour obtenir une monamine secondaire, par exemple, on fait réagir une monamine primaire sur un éther simple dans les tubes scellés. Exemple :

$$C^4H^4(AzH^3) + C^4H^4(HI) = \frac{C^4H^4}{C^4H^4}(AzH^3).HI.$$

Il est à remarquer que lorsque l'on soumet un éther simple, l'éther iodhydrique, par exemple, à l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque, toutes les amines susceptibles de prendre naissance se forment simultanément. Hofmann a donné un procédé fort élégant pour séparer les unes des autres les bases éthylées. Voici en quoi il consiste.

On traite le mélange par de la potasse ; l'iodure d'am-

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, 3e série, T. 38, p. 63.
(2) Expériences inédites.

monium quaternaire se dédouble en éthylène, en eau et en triéthylamine; on distille, ce qui donne les trois premières bases qu'il n'est plus possible de séparer par des distillations fractionnées, malgré la différence assez considérable qui existe entre les points d'ébullition. On traite le tout par l'éther oxalique :

1° L'éthylamine donne de la diéthyloxamide, très-beau corps cristallin peu soluble;

2° La diéthylamine un éthyloxamate d'éthyle, liquide bouillant à une température élevée;

3° La triéthylamine reste inaltérée et s'obtient directement par la distillation.

Les cristaux purifiés, puis distillés avec de la potasse, donnent l'éthylamine; le liquide huileux bien refroidi pour séparer la petite quantité de matière cristalline qu'il retient en dissolution, donne dans les mêmes circonstances la diéthylamine (1).

Ce qui précède s'applique surtout aux bases qui dérivent des alcools monoatomiques.

La préparation des monamines des glycols peut être réalisée à l'acide des deux procédés suivants :

1° On traite par l'ammoniaque, l'anhydride du glycol (Wurtz) :

$$2C^4H^4O^2 + AzH^3 = 2C^4H^4O^2\,(AzH^3)\ \text{Dioxéthylénamine.}$$

2° On fait réagir l'ammoniaque sur un glycol monochlorhydrique; puis la base amidée ainsi obtenue peut être soumise à un autre équivalent de glycol chlorhydrique, et ainsi de suite, comme dans le procédé d'Hofmann (Wurtz) :

$$C^4H^2\,(H^2O^2)\,(HCl) + AzH^3 = C^4H^2\,(H^2O^2)\,(AzH^3).HCl.$$

(1) *Annales de Physique et de Chimie,* T. 62, p. 246, 1861.

On décompose ensuite ce chlorhydrate d'oxéthylamine à la manière ordinaire.

C'est ce procédé qui a été employé par M. Wurtz pour faire la synthèse de l'hydrate d'oxéthyltriméthylammonium-isomère ou identique avec la névrine :

$$C^4H^2 (H^2O^2) (HCl) + \begin{matrix} C^2H^2 \\ C^2H^2 \\ C^2H^2 \end{matrix} (AzH^3) = C^4H^4O^2 \begin{pmatrix} C^2H^2 & \\ C^2H^2 & AzH^3 \\ C^2H^2 & \end{pmatrix} . HCl.$$

Ce sel, décomposé par l'oxyde d'argent humide donne l'hydrate correspondant sous forme d'un liquide sirupeux (1).

Les diamines des glycols s'obtiennent en faisant agir l'ammoniaque sur les bromures et iodures éthyléniques qui ne sont après tout que des éthers glycoliques (Cloez et Hofmann). Exemple :

$$C^4H^2 (HBr) (HBr) + 2AzH^3 = C^4H^2 (AzH^3) (AzH^3) . 2HBr.$$
$$C^4H^2 (AzH^3) (AzH^3) + C^4H^2 (HBr) (HBr) = \begin{matrix} C^4H^2 \\ C^4H^2 \end{matrix} (AzH^3) (AzH^3) .$$
$$2HBr, \text{ etc.}$$

D'après Hofmann, l'action de l'ammoniaque sur le bromure d'éthylène donne, outre les diamines précédentes, des triamines, telles que la diéthylène-triamine, la triéthylène-triamine, etc.

En appliquant aux alcools polyatomiques les modes généraux de préparation qui précèdent, on conçoit que l'on puisse obtenir un nombre pour ainsi dire illimité d'alcalis organiques.

C'est ainsi que M. Berthelot a obtenu la glycéramine en traitant l'ammoniaque par la monochlorhydrine; que M. Lautemann a préparé une triamine en soumettant le phénol trinitré à l'action réductrice de l'acide iodhydrique; que le même savant, en collaboration avec A. d'Aguiar, a

(1) Wurtz, *Comptes rendus*, T. 45, p. 1018.

découvert une triamine nouvelle et une tétramine en réduisant la trinitro et la tétranitronaphtaline par l'iodure de phosphore (1).

Certaines polyamines ont été obtenues par des méthodes très-particulières.

En voici un exemple curieux. Lorsque l'on traite l'essence de moutarde par l'ammoniaque, on obtient une urée composée, la thiosinnamine :

$$C^8H^5AzS^2 + AzH^3 = C^8H^8 AzS^2.$$

Soumis à l'action de l'oxyde de plomb nouvellement précipité et encore humide, ce corps remarquable donne naissance à une diamine, la sinnamine, découverte par MM. Bussy et Robiquet :

$$C^8H^8 Az^2S^2 + 2PbO = 2PbS + H^2O^2 + C^8H^6 Az^2.$$

Ajoutons cependant que le nombre de polyamines actuellement connues est assez restreint, bien que le nombre de molécules d'ammoniaque qui puisse s'accumuler dans un composé ne paraisse soumis jusqu'ici à aucune limite déterminée; car « l'expérience prouve que sous l'influence « d'agents capables de déplacer plus ou moins d'hydro- « gène, deux, trois, quatre et même cinq molécules d'am- « moniaque, peuvent se réunir en molécules d'ordre plus « élevé, dans lesquelles deux, trois, douze et peut-être « même quinze molécules d'hydrogène peuvent être rem- « placées par d'autres molécules (2). »

---

(1) *Société chimique de Paris*, 1863, p. 256.

(2) *Amononia and its derivatives*, a discourse delivered to the members of the Chemical Society of London, by professor Hofmann.

SUR LES PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES ET LA CONSTITUTION DES ALCALIS ORGANIQUES.

Les alcalis organiques renferment du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, souvent de l'oxygène, quelquefois du soufre; on peut faire entrer dans leur composition, et sans altérer leurs propriétés basiques, du chlore, du brome, de l'iode, de la vapeur nitreuse, etc.

Leur propriété essentielle, fondamentale, c'est de pouvoir se combiner aux acides, à la manière de l'ammoniaque, comme l'éthylamine, ou de la potasse caustique, comme l'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium, c'est-à-dire de former des composés qui sont soumis aux lois ordinaires de décomposition des sels.

Les uns sont solides et fixes, cristallisent parfaitement comme la codéine et la strychnine; d'autres solides et volatils, comme la cinchonine; un grand nombre liquides et volatils, la conicine, la nicotine, l'aniline, la toluidine, etc. On connaît un alcali gazeux, la méthylamine.

Tandis que les bases naturelles sont généralement peu ou point solubles dans l'eau, les bases artificielles sont très-souvent solubles; les meilleurs dissolvants des unes comme des autres sont l'alcool, l'éther, le chloroforme. Les sulfates, les chlorhydrates, les azotates, les acétates sont d'ordinaire solubles dans l'eau; par contre, les tartrates, les gallates, les oxalates et surtout les tannates sont insolubles ou peu solubles. On peut même parfois

obtenir des carbonates : c'est ainsi que Langlois a pu préparer du carbonate de quinine cristallisé (1).

L'action de la chaleur est variable. Un grand nombre se volatilisent sans altération; ceux qui sont solides et fixes peuvent entrer en fusion, dégager ensuite des vapeurs ammoniacales ; ou bien perdre de l'eau, des hydrogènes carbonés et puis se convertir en de nouvelles bases organiques.

Les alcalis organiques naturels exercent sur la lumière polarisée une action qui a été étudiée par M. le professeur Bouchardat, et que l'on peut formuler de la manière suivante (2) :

1° Les alcalis végétaux en solution neutre ou acide, exercent une action sur la lumière polarisée.

2° La morphine, la narcotine, la strychnine, la quinine, en solution dans l'alcool ou dans l'éther, dévient à gauche; la cinchonine seule dévie à droite, et cela avec une énergie remarquable.

3° Tous les alcalis sont modifiés temporairement par les acides et la modification est minimum pour la morphine : le pouvoir rotatoire est affaibli, excepté pour la quinine.

Les corps halogènes, y compris le cyanogène, donnent naissance à des réactions extrêmement remarquables, et qui ont été l'objet de nombreuses recherches.

Pelletier le premier a examiné l'action de l'iode et du chlore, mais les résultats qu'il a obtenus manquent de netteté et sont souvent inexacts (3). Cet étude a été reprise par Laurent et Gerhardt, Bouchardat, Hofmann,

---

(1) *Journal de Pharmacie*, T. 25, p. 323, 2e série.

(2) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 9, p. 213, 1843.

(3) *Journal de Pharmacie*, T. 24, p. 153, 2e série, et *Annales de Physique et de Chimie*, T. 43, p 164, 2e série.

Anderson. Voici les résultats généraux qui ont été obtenus.

Le chlore agit avec une grande violence dans la plupart des cas, et sous peine de n'obtenir que des produits d'altération, il faut opérer avec beaucoup de ménagements. C'est ainsi que la codéine donne de la chlorocodéine (Dollfus); qu'une dissolution chaude et concentrée de chlorhydrate de cinchonine se transforme en chlorhydrate de cinchonine monochlorée (Laurent). D'après M. Wurtz, un courant de chlore détermine une si violente réaction quand on le dirige dans de l'éthylamine qu'il faut, pour obtenir un composé défini, opérer dans une solution étendue et fortement refroidie, ce qui donne alors de l'éthylamine bichlorée :

$$3C^4H^7A^2 + 4Cl = 2(C^4H^7\,Az.HCl) + C^4H^5Cl^2Az.$$

Citons encore l'action du chlore sur l'aniline, action qui vient d'être étudiée d'une façon si complète par mon excellent ami, M. Jungfleisch, dans une thèse présentée tout récemment à l'École supérieure de pharmacie de Paris (1).

En distillant de l'isatine monochlorée avec de la potasse, Hofmann obtint le premier une aniline monochlorée :

$$C^{16}H^4Cl\,AzO^4 + (4KHO^2) = 2(C^2O^4 2KO) + H^2 + C^{12}H^6ClAz.$$

A l'aide d'une réaction analogue, l'isatine bichlorée donna un corps qui fut considéré comme de l'aniline bichlorée. Faisant ensuite réagir le chlore directement sur l'aniline, Hofmann obtint l'aniline trichlorée (2). Quelques recherches ont été ensuite publiées sur le même sujet par Mills, Griess, Sokoloff; M. Jungfleisch, reprenant

(1) *Recherches sur les Anilines chlorées*, 1869.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. 53, 1845, p. 1, 35 et 57.

cette étude, vient de faire connaître une série complète d'anilines chlorées et nitrochlorées dont voici les termes :

1° Aniline	monochlorée (α).	$C^{12}H^{7}CAz$;
2° »	monochlorée (β).	$C^{12}H^{6}ClAz$;
3° »	monochlorée nitrée (β) . . .	$C^{12}H^{5}(AzO^{4})ClAz$;
4° »	bichlorée.	$C^{12}H^{5}Cl^{2}Az$;
5° »	» nitrée (α) et (β). .	$C^{12}H^{4}(AzO^{4})Cl^{2}Az$;
3° »	trichlorée	$C^{12}H^{4}Cl^{3}Az$;
7° »	» nitrée.	$C^{12}H^{3}(AzO^{4})Cl^{3}Az$;
8° »	quadrichlorée.	$C^{12}H^{3}Cl^{4}Az$;
9° »	quintichlorée	$C^{12}H^{2}Cl^{5}Az$.

Je laisse maintenant la parole à mon ami pour résumer les conclusions : « Avant nos recherches, les anilines « chlorées étaient à peine connues, quelques-unes même « n'avaient jamais été préparées. J'ai étudié un certain « nombre de sels que forment les anilines précédentes « avec les acides minéraux énergiques. J'ai fait voir que « non-seulement l'aniline trichlorée n'est pas dépourvue, « comme on l'avait dit, de la propriété de s'unir aux « acides, mais encore que cette propriété se retrouve, « quoique à un degré moindre, dans l'aniline quadrichlorée « et même, jusqu'à un certain point, dans l'aniline quin- « tichlorée. Ainsi se trouve établie plus exactement la dé- « croissance des propriétés alcalines de l'aniline à mesure « qu'on y remplace de l'hydrogène par du chlore.

« Un autre fait intéressant ressort de mes recherches : « la substitution de la molécule (Azo^{4}) à l'hydrogène dans « les anilines chlorées ne diminue pas sensiblement et « même parfois augmente (*aniline trichlorée*) l'énergie de « leurs propriétés alcalines (1). »

Le brome agit à la manière du chlore, mais avec une énergie moins grande. On a obtenu la bromaniline et la

(1) *Loco citato*, p 46

dibromaniline en attaquant les anilines bromées par la potasse caustique, la tribromaniline en traitant l'aniline par le brome, etc. On peut du reste faire entrer dans un même composé du chlore et du brome : tel est le cas de la chlorodibromaniline.

Chose remarquable, l'iode agit non-seulement à la manière du chlore et du brome en donnant naissance à des produits de substitution, mais encore jouit de la propriété de se combiner directement avec plusieurs alcalis organiques, sans élimination d'hydrogène : la codéine donne de l'iodocodéine (*Anderson*) $2(C^{36}H^{21}AzO^{6})\ I^{6}$; la nicotine, de l'iodonicotine $C^{20}H^{14}Az^{2}, I^{6}$ (*Wertheim*). Par suite de cette propriété nouvelle, l'iode établit le passage entre le chlore et le brome d'une part, le cyanogène d'autre part, qui jouit à un haut degré de la propriété de s'unir aux alcaloïdes par une addition pure et simple.

En effet, on a vu précédemment que le cyanogène donne avec l'aniline de la cyaniline ; avec la mélaniline, de la dicyanomélaniline ; une dissolution de codéine saturée de cyanogène dépose, suivant Anderson, des cristaux incolores de dicyanocodéine, etc.

Néanmoins on peut remplacer de l'hydrogène par du cyanogène en opérant par voie indirecte ; lorsque, à l'exemple de MM. Cahours et Hofmann, on traite l'aniline par le chlorure de cyanogène, on obtient la cyananilide :

$$C^{12}H^{7}Az + C^{2}Az.Cl = C^{12}H^{6}CyAz + HCl.$$

Ce même réactif, gazeux et bien desséché, dirigé dans de l'aniline pure donne, de la mélaniline :

$$2C^{12}H^{7}Az + C^{2}Az.Cl = C^{26}H^{13}Az^{3}.HCl.$$

Parmi les composés chlorés qui exercent encore une action remarquable sur les alcaloïdes, et en particulier sur les monamines primaires, il ne faut pas oublier la réaction

curieuse qui se manifeste sous l'influence du chloroforme, réaction découverte tout récemment par Hofmann.

On savait déjà d'après les expériences de M. Cloez que le chloroforme réagissait sur l'ammoniaque à une température élevée en engendrant de l'acide cyanhydrique. Dans le but de rendre la réaction plus facile, Hofmann eut l'idée d'ajouter au mélange de la potasse caustique, et il vit la réaction s'effectuer à l'ébullition. Substituant l'aniline à l'ammoniaque, il obtint une nouvelle combinaison qu'il propose d'appeler provisoirement cyanure de phényle, et qui n'est autre chose vraisemblablement que le nitryle du formiate d'aniline :

$$C^2H^2O^4 . C^{12}H^7Az - 2H^2O^2.$$

L'éthylamine traitée par le chloroforme donne semblablement le nitryle éthylammiformique :

$$C^2HCl^3 + C^4H^7AZ = 3HCl + C^6H^5Az,$$

réaction équivalente à la suivante :

$$C^2H^2O^4 + C^4H^7AZ - 2H^2O^2.$$

La propriété caractéristique de ce composé, c'est de se dédoubler très-facilement sous l'influence des acides en acide formique et en éthylamine, à la manière des véritables nitryles; il est donc isomère avec le nitryle propionique qui régénère dans les mêmes circonstances l'acide propionique et l'ammoniaque. On peut encore remarquer que ces deux composés sont isomères avec l'éther cyanhydrique encore inconnu :

$$C^4H^4 (C^2AzH) = C^6H^5Az,$$

qui devra régénérer l'alcool et l'acide cyanhydrique.

Quoi qu'il en soit, la découverte de ces nouveaux nitryles est importante, car elle démontre que l'éthylamine et ses

congénères peuvent fournir des nitryles, à la manière de l'ammoniaque elle-même. Ces nitryles ont encore été préparés par Hofmann en faisant réagir les éthers cyanhydriques sur le cyanure d'argent. Généralisant sa découverte, cet illustre chimiste ajoute : « Il est à peine nécessaire de « faire remarquer que ces réactions peuvent être appli- « quées à d'autres dérivés de l'ammoniaque, aux amines, « diamines, aux triamines et même à quelques-uns des « alcaloïdes naturels : on entrevoit ainsi toute une série de « combinaisons (1). »

Ce qui précède s'applique à des phénomènes de substitution ou de combinaison. Voici maintenant pour les phénomènes d'oxydation.

L'acide nitrique réagit diversement sur les alcaloïdes. Il peut d'abord s'y combiner pour former des nitrates ; mais à chaud il les altère plus ou moins profondément et donne des produits d'oxydation variés. La brucine, par exemple, dégage un liquide volatil, l'éther méthylazoteux (Liebig), et la formation de cet éther est accompagnée de celle d'une matière orangée, cristallisable, la cacothéline (Laurent) ; suivant Strecker, il se forme encore de l'acide oxalique et la réaction doit être exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Brucine.}}{C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8}} + 5(AzO^{5}HO) = \underset{\text{Cacothéline.}}{C^{40}H^{22}Az^{4}O^{18}} + \underset{\text{Éther méthylazotieux.}}{C^{2}H^{2}\,(AzHO^{4})} + C^{4}H^{2}O^{8}.$$

Indépendamment de ces décompositions profondes, on observe souvent des colorations caractéristiques : tel est le cas de la brucine qui prend, dès qu'on la touche avec l'acide nitrique, une coloration rouge sang ; la morphine devient également rouge, la vératrine prend une coloration orange, la codéine devient jaune, etc.

(1) Hofmann, lettre à M. Dumas, *Comptes rendus*, T. 65, p. 540

Ces phénomènes de coloration se reproduisent avec beaucoup de netteté, comme je l'indiquerai plus loin, quand on soumet un alcaloïde en dissolution acide à l'action d'un courant électrique ; ce qui prouve qu'ils ne sont pas dus à la formation de composés nitrés, mais qu'ils résultent d'une oxydation directe.

L'acide nitrique peut cependant donner naissance à des composés nitrés ; la codéine, par exemple, peut être transformée en nitrocodéine $C^{36}H^{20}(AzO^4)AzO^6$ (Anderson); une dissolution alcoolique de sulfate d'harmaline donne de la nitroharmaline $C^{26}H^{13}(AzO^4)Az^2O^2$, et cette base, par une action ultérieure est convertie en nitroharmine $C^{26}H^{11}(AzO^4)Az^2O^2$, laquelle jouit à son tour de la propriété de se combiner directement avec l'iode, à la manière des bases naturelles (Fritzche). Ces composés nitrés se forment le plus souvent par voie indirecte, par la réduction incomplète des carbures d'hydrogène nitrés, par exemple :

$$C^{12}H^4(AzO^4)^2 + 6H = 2H^2O^2 + C^{12}H^6(AzO^4)Az.$$

A chaud, les acides énergiques déterminent, comme l'acide nitrique, des altérations profondes.

L'acide sulfurique concentré colore la nicotine en rouge vineux, même à la température ordinaire ; si l'on chauffe le mélange, le liquide se trouble, noircit et dégage de l'acide sulfureux. Sous l'influence du même acide, la narcotine, la morphine et la codéine prennent une coloration violette, coloration que l'on observe également, mais avec plus ou moins de facilité, avec l'atropine, la solanine, la delphine et même l'aconitine. L'emploi simultané de l'acide sulfurique et du bioxyde de baryum donne également lieu à des phénomènes de coloration qui peuvent être utiles dans certains cas pour distinguer les alcaloïdes entre eux.

L'acide chlorhydrique donne aussi dans plusieurs cas

des colorations violettes, surtout si l'on prend la précaution d'additionner le mélange de bioxyde de barynm : la brucine devient violacée, la nicotine rouge groseille, etc.

L'action de la potasse caustique n'est pas moins destructive que celle des acides minéraux. Avec la codéine, par exemple, on obtient à la distillation, de la méthylamine, de l'éthylamine, une base cristalline et volatile; la cinchonine, chauffée avec une solution concentrée d'alcali caustique donne une coloration brune, puis bleu verdâtre, et en même temps il se manifeste une odeur agréable très-prononcée, réaction caractéristique, puisqu'elle n'a pas été observée avec d'autres alcaloïdes.

Tous ces phénomènes d'oxydation et de coloration sont nécessairement vagues : ils ne deviendront importants que lorsqu'on connaîtra d'une manière plus exacte la constitution des alcalis organiques naturels, je veux dire les générateurs qui les constituent. Bien des recherches ont été faites dans cette direction, et cependant nos connaissances sur ce point sont encore très-peu avancées, malgré les assertions contraires. Cette question mérite de fixer notre attention, car elle est d'une haute importance et elle touche à des théories chimiques qui sont actuellement le sujet de vives controverses. Entrons donc ici dans quelques détails.

A la suite des recherches de M Bussy sur la morphine, de celles de Dumas et Pelletier sur les autres alcalis organiques alors connus, il fut démontré que tous ces corps renfermaient de l'azote. Robiquet émit alors le premier l'opinion que leur nature alcaline était due à la présence de l'ammoniaque. Berzélius, précisant cette idée, considéra les alcalis comme le résultat de la combinaison de l'ammoniaque avec un autre corps, qu'il appela copule :

$$AzH^3 + C.$$

étant un composé pouvant contenir du carbone et de l'hydrogène, de l'oxygène, du soufre, du chlore, etc., il représentait dès lors la dichloraniline de la manière suivante :

$$C^{12}H^5Cl^2Az = C^{12}H^2Cl^2 + AzH^3.$$

Ce qui confirmait l'illustre chimiste suédois dans cette manière de voir, c'est que Liebig professait vers 1830 que la quantité d'un alcaloïde renfermant un équivalent d'azote saturait précisément un équivalent d'acide, à la manière de l'ammoniaque elle-même. Cette relation ayant été infirmée par l'expérience, Berzélius pour sauver sa théorie, admit que l'azote pouvait faire partie de la copule, conjecture rendue probable par la découverte de la nitraniline, dans laquelle cet élément existe certairement sous deux formes distinctes :

$$C^{12}H^6 (AzO^4) Az = (C^{12}H^3O.AzO^3) + AzH^3.$$

La grande autorité de Berzélius fit admettre momentanément cette théorie qui prit le nom de *théorie de l'ammoniaque ;* elle fut bientôt attaquée à l'aide d'arguments d'une valeur aussi contestable que cette théorie elle-même. C'est ainsi, pour ne citer qu'un fait, qu'elle a été repoussée par les partisans de la théorie des substitutions, par la raison que les sels des bases organiques ne peuvent donner naissance à des nitryles; or on a vu que le nitryle éthylamiformique vient d'être découvert par Hofmann.

Une deuxième hypothèse, émise concurremment avec celle de Berzélius, est celle de Liebig. Elle consiste à faire dériver un alcali organique d'un composé, par l'introduction dans sa molécule de l'amidogène. Étant donné, par exemple, l'éther simple

$$X.C^{2n}H^{2n-1},$$

l'alcali organique correspondant aura pour formule :

$$AzH^2.C^{2n}H^{2n-1} = Az \left| \begin{array}{l} C^{2n}H^{2n-1} \\ H \\ H. \end{array} \right.$$

Ainsi, pour Berzélius, les bases organiques, conformément aux principes de la théorie électrochimique, résultent de la juxtaposition d'un corps ou copule avec l'ammoniaque; pour Liebig, elles sont engendrées par substitution. Cette théorie de l'amidogène, applicable seulement aux bases primaires, a été généralisée, étendue ensuite aux alcalis secondaires, tertiaires....., les monamines dérivant d'une molécule d'ammoniaque, les diamines de deux molécules, etc. Ainsi, dans cette théorie, l'éthylamine est de l'ammoniaque dans laquelle un équivalent d'hydrogène est remplacé par le radical C^4H^5.

$$Az \left| \begin{array}{l} C^4H^5 \\ H \\ H. \end{array} \right.$$

Dans la méthyéthylamylamine, les trois équivalents d'hydrogène sont remplacés par C^2H^3, C^4H^5, $C^{10}H^{11}$:

$$Az \left| \begin{array}{l} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11}. \end{array} \right.$$

Cette théorie au fond ne vaut guère mieux que celle de Berzélius. En l'adoptant exclusivement, on ne fait pas assez attention que l'on est obligé d'accumuler hypothèses sur hypothèses, même dans les cas les plus simples : l'ammoniaque est composée d'un atome d'azote et de trois atomes d'hydrogène, il existe des groupes de la forme C^2H^3, C^4H^5, C^4H^3....., et ces groupements purement imaginaires peuvent remplacer un atome d'hydrogène, etc. Cependant la notation qu'elle préconise est d'un emploi commode; à mon sens, on peut l'employer sans inconvé-

nient, mais à une condition : c'est de la considérer *comme un simple langage.*

A la formule très-élégante de l'éthylamine :

$$Az \begin{cases} C^4H^5 \\ H \\ H, \end{cases}$$

je préfère cependant la suivante :

$$C^4H^7Az = C^4H^4 \ (AzH^3).$$

Pourquoi ? C'est parce que dans l'état actuel de la science, le point important qu'il ne faut pas perdre de vue est celui-ci : déterminer les générateurs des alcaloïdes et autant que possible les mettre en évidence. Or la manière la plus simple de définir l'éthylamine, c'est de dire qu'elle résulte de la combinaison de l'alcool avec l'ammoniaque, moins les éléments de l'eau ; si donc on écrit la formule de l'alcool

$$C^4H^4 \ (H^2O^2).$$

l'équation génératrice de l'éthylamine pourra s'exprimer de la manière suivante :

$$C^4H^4 \ (H^2O^2) + AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^4 \ (AzH^3).$$

Non pas que par cette formule on doit entendre que les éléments de l'ammoniaque ont pris la place des éléments de l'eau, mais simplement que l'ammoniaque et l'alcool se sont combinés en perdant deux équivalents d'eau. Quel que soit l'avenir réservé à la chimie, on peut dire que cette formule ainsi comprise est inattaquable, car elle est l'expression d'un fait, et elle n'a qu'une prétention : mettre en évidence les générateurs du composé.

La détermination de ces générateurs, lorsqu'ils sont inconnus, est le point capital auquel il faut s'attacher dans l'état actuel de la science ; et cette nécessité est si bien re-

connue que des recherches nombreuses ont été entreprises dans cette direction.

Parmi les méthodes employées pour élucider cette question, citons tout d'abord celle qui consiste à faire réagir les éthers iodhydriques, suivant le procédé d'Hofmann, sur les alcaloïdes. Un alcali organique se combine-t-il à un seul équivalent d'éther, il y a des probabilités pour qu'il vienne se ranger dans la série des bases nitrylées, à côté de la méthylamine par exemple; tel est le cas de la quinine, de la cinchonine, de la strychnine et de la brucine, de la morphine et de la codéine, des bases isomères et homologues de l'aniline, etc. La conicine et la piperidine se comportent au contraire comme des bases secondaires, analogues à la diméthylamine. Mais il ne faut pas perdre de vue, d'une part, qu'il existe des composés dont un seul équivalent peut jouer le rôle de plusieurs équivalents d'un alcool monoatomique, d'autre part que les expériences précédentes ne résolvent pas complétement le problème parce qu'elles n'isolent pas les générateurs qu'il s'agit surtout de déterminer.

L'emploi de l'acide azoteux a donné des résultats intéressants sous ce rapport. Hofmann a fait voir que l'éthylamine traitée par ce réactif régénère l'alcool :

$$2C^4H^4(AzH^3) + 2AzO^3 = 2C^4H^4(H^2O^2) + H^2O^2 + 4Az.$$

Il est vrai que dans les réactions de ce genre, l'alcool reste d'ordinaire combiné à l'acide azoteux qu'il est bien difficile de ne pas employer en excès; mais il est facile de surmonter cette complication quand elle se présente. La difficulté devient plus grande quand il se forme un dérivé nitreux comme l'ont observé Church et Perkin avec la naphtalamine (1).

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, T. 9, 1856.

Toutefois, on peut dire avec M. Berthelot « que l'emploi « de l'acide nitreux vis-à-vis des alcalis en général et en « particulier la formation de l'éther méthylnitreux avec « la brucine, celle de la méthylamine avec la caféine, de « la codéine et de plusieurs autres alcalis naturels, celle « de la propylamine aux dépens de la codéine et de la « narcotine, celle de l'acide butyrique aux dépens de la « conicine et surtout la formation de la méconine aux dé- « pens de la narcotine, sont des premiers pas dans cette « voie et font pressentir les générateurs véritables de ces « alcalis (1). »

En résumé la constitution des alcalis organiques nous est inconnue, même celle des alcalis les plus simples, comme l'éthylamine, si l'on veut voir autre chose qu'une équation génératrice dans les formules rationnelles qui les représentent. Il est peu probable que tous les alcaloïdes puissent être formulés de la même manière et nos connaissances sont si peu avancées que le mieux est de s'abstenir de toute théorie et de s'appliquer pour le moment à dédoubler les alcalis organiques pour mettre en évidence leurs générateurs ; c'est alors seulement que l'on pourra aborder la synthèse de tous ces composés, question bien autrement importante que celle qui consiste à bâtir des théories qui sont destinées à tomber dans l'oubli pour faire place à d'autres théories auxquelles le même sort est sans doute réservé. La chimie est une science essentiellement positive : les faits restent, les théories passent. N'attachons donc à ces dernières qu'une importance secondaire, ne les considérons que comme un moyen de classification, un moyen d'étude qui peut être utile, mais gardons-nous d'en exagérer l'importance et soyons prêts à les abandonner dès qu'elles sont en désaccord avec l'expérience.

(1) *Chimie organique fondée sur la Synthèse*, T. 1, p. 257.

RECHERCHES DES ALCALOÏDES DANS LES EMPOISONNEMENTS.

Lassaigne le premier a fait des recherches sur ce sujet, mais son procédé a trait seulement à la recherche de l'acétate de morphine dans les cas d'empoisonnements (1). Dublanc (2) a conseillé de précipiter le même alcaloïde par le tannin, de reprendre le précipité par de l'alcool, de précipiter à son tour le tannin par la gélatine : la morphine reste en solution. Mais les liqueurs retiennent de la gélatine, et d'après M. Dumas une certaine quantité de tannin échappe toujours à la précipitation.

On doit à M. Stas une méthode générale que je vais exposer en quelques mots.

L'auteur rejette d'abord avec raison l'emploi du sous-acétate de plomb, qui ne précipite qu'incomplétement les matières étrangères; celui de l'acide sulfhydrique qui se combine avec beaucoup de matières organiques; enfin il bannit l'emploi du noir animal qui peut absorber l'alcaloïde tout aussi bien que les corps qu'il faut éliminer. La méthode qu'il propose présente le précieux avantage de permettre la recherche ultérieure des poisons métalliques que peuvent contenir les substances soumises à l'examen.

On traite les matières suspectes convenablement divisées par de l'alcool concentré, environ le double de leur

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 27, p. 200, 2e série.
(2) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, T. 10, 1re série.

poids; on ajoute ensuite 1 ou 2 grammes d'acide tartrique, on chauffe à 60° environ, puis on filtre sur du papier Berzélius bien lavé, et on évapore dans le vide en ayant soin vers la fin de séparer les matières grasses, qui se précipitent d'ordinaire, quand la solution est devenue suffisamment aqueuse.

On épuise le résidu par de l'alcool absolu froid, on évapore de nouveau et on reprend par la plus petite quantité d'eau possible à laquelle on ajoute du bicarbonate de potasse, jusqu'à cessation d'effervescence ; on agite à quatre ou cinq reprises avec de l'éther.

Si une petite portion d'éther abandonne à l'évaporation des stries huileuses, d'une odeur désagréable ou irritante, il y a lieu de rechercher la présence d'un alcali volatil. On ajoute alors au premier produit traité par l'éther, 1 à 2 centimètres cubes d'une dissolution concentrée de potasse cautique, puis on épuise par de l'éther. On réunit toutes les liqueurs, on les acidule par de l'acide sulfurique étendu, on décante l'éther et on épuise le résidu par le même véhicule, qui ne peut plus dès lors s'emparer que d'un peu de sulfate de conicine, s'il en existe, et de toutes les matières animales qui ont échappé aux traitements antérieurs.

On ajoute à la solution acide une solution concentrée de potasse caustique en léger excès, on épuise de nouveau par l'éther et cette solution, à l'évaporation spontanée, abandonne l'ammoniaque qu'elle peut contenir ; pour plus de sûreté, on achève l'évaporation dans le vide en présence de l'acide sulfurique : l'alcaloïde reste seul au fond de la capsule.

Si la base organique est solide et fixe, le premier traitement éthéré laisse un résidu sec. On ajoute alors de l'alcali caustique, et on agite le tout comme précédemment avec de l'éther, qui abandonne l'alcali par évapora-

tion, mais à l'état impur. Il faut reprendre le résidu par de l'eau acidulée, décanter, ajouter aux liquides une solution concentrée de potasse caustique ou de bicarbonate de potasse, reprendre par l'alcool absolu qui dissout la base organique, et l'abandonne à l'évaporation. Il ne reste plus qu'à déterminer sa nature par un examen attentif et approfondi de tous ses caractères physiques et chimiques.

Le procédé de Stas est très-général. Cependant il s'applique mal à la morphine qui peut rester en partie dans une liqueur aqueuse trop alcaline ; il est bon, si l'on n'a obtenu que des résultats négatifs avec les solutions éthérées, de traiter cette dernière par de l'éther acétique pur, que l'on décante et que l'on évapore ; la morphine reste comme résidu. Cette petite modification, indiquée par mon ami M. Valser (1), n'altère en rien la marche générale des opérations.

Cependant d'après les essais faits par mon excellent ami M. A. Petit (2), la morphine est retrouvée par le procédé de Stas, lorsque l'on se contente de saturer les liqueurs acides par du bicarbonate de potasse, comme l'indique Stas lui-même, ou encore lorsque la saturation ayant eu lieu par la potasse caustique, on décante rapidement l'éther. Ces observations sont exactes, car j'ai retrouvé la morphine en opérant à la manière ordinaire. Toutefois cependant, il ne faut pas perdre de vue que la morphine en présence d'un excès de potasse caustique, peut rester en solution et ne pas passer dans l'éther.

Lorsque la présence d'un alcaloïde est rendue probable, il faut s'assurer que l'on a réellement un alcaloïde entre les mains. Le moyen le plus sûr et le plus expéditif consiste

---

(1) *Thèse de l'École de Pharmacie de Paris*, 1862.
(2) *Thèse de l'École de Pharmacie de Paris*, 1862.

à traiter une très-petite quantité du produit obtenu par quelques gouttes d'eau acidulée; on ajoute ensuite un peu d'eau et on traite la solution limpide par le réactif de M. de Vry, réactif qui donne avec tous les alcaloïdes un précipité blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis étendus, peu soluble dans un excès de réactif, soluble en général dans l'alcool et dans l'éther. Ce réactif s'obtient en dissolvant une partie d'iodure de potassium dans dix parties d'eau; on ajoute un excès de biodure de mercure, on agite de temps en temps et on filtre.

D'après M. Valser 1 centg. de strychnine dans un litre d'eau est facilement mis en évidence, et l'on peut compter sur une sensibilité de $\frac{1}{100,000}$. Les autres alcaloïdes fournissent des résultats analogues, sauf cependant ceux qui sont volatifs et qui donnent un précipité notablement plus soluble. Ce qui fait l'importance de ce réactif, c'est qu'il paraît appartenir exclusivement aux alcaloïdes; il est sans action sur l'urée, la leucine, l'asparagine et tous les amides; sur la digitaline, la picrotoxine, la salicine, les matières colorantes azotées, les acides amidés, les matières neutres, les acides organiques, etc. Il faut cependant éviter la présence des matières albuminoïdes qui sont précipitées dans une liqueur acide, mais le traitement par l'éther élimine cette cause d'erreur (1).

Dans la recherche des alcalis organiques, il est très-important de tenir compte de tous les phénomènes accessoires qui peuvent se présenter à l'observation. Je citerai à l'appui de cette assertion le fait suivant qui m'est personnel.

Ayant eu à examiner des matières de vomissements et

---

(1) Valser, *Loc. cit.*, p. 11.

m'étant assuré au préalable de l'absence de tout poison métallique, je recherchai la présence des alcalis organiques par la méthode ordinaire. L'un des traitements éthérés m'ayant offert l'odeur manifeste du safran (crocus sativus), cette observation me permit de découvrir immédiatement la présence de la morphine. Il fut ensuite constaté que les vomissements avaient été provoqués par l'ingestion d'une forte dose de laudanum de Sydenham.

RECHERCHES SUR L'ÉLECTROLYSE DES ALCALIS ORGANIQUES.

Ayant soumis à l'action d'un courant électrique les sels de delphine en solution aqueuse, Lassaigne et Feneuille ont vu cet alcaloïde se déposer sur l'électrode négatif. Dans une lettre adressée à Pelletier (1), Lassaigne annonce qu'il a préparé de la morphine en traitant un macéré d'opium par le courant galvanique. Ce mode tout nouveau d'expérimentation est mis à profit par Pelletier et Couerbe, dans leur belle analyse de la coque du Levant, pour déterminer la nature de la picrotoxine. Combinant ce principe dont la fonction chimique était controversée avec la morphine, avec la strychnine et la brucine, avec la quinine et la cinchonine, ces deux savants constatèrent que toutes ces combinaisons étaient détruites par la pile, l'alcaloïde se rendant toujours au pôle négatif et y cristallisant quelquefois, la picrotoxine étant mise en liberté à l'autre pôle.

A l'époque où elles furent faites, ces expériences présentaient un grand intérêt, car on pouvait en conclure que la morphine, par exemple, ne prend pas naissance sous l'influence des alcalis minéraux employés à sa préparation, mais préexiste en nature dans l'opium. En effet : « quand « on soumet à l'action d'une pile un soluté d'opium, au

---

(1) *Annales de Physique et de Chimie*, T. 55, 2e série, p. 223.

« même instant des flocons nombreux s'agglomérant en « petite masse se rassemblent au pôle négatif. Cette ma« tière, dissoute dans l'alcool, donne par évaporation « spontanée des critaux de morphine pure..., tandis que « la matière rassemblée au pôle positif présente tous les « caractères de l'acide méconique (1). »

De ces expériences on en a conclu que « quand on sou« met à l'influence d'un courant électrique un sel à base « d'alcali organique, l'acide se rend au pôle positif et la « base au pôle négatif (2). »

Telle est la loi qui a été formulée.

J'ai repris cette étude et j'ai reconnu qu'indépendamment de cette réaction générale, il se produit toujours des réactions secondaires qui ont échappé jusqu'ici aux expérimentateurs.

J'ai d'abord étudié l'action du courant sur le sulfate neutre d'ammoniaque. Ce sel est décomposé d'après une équation analogue à la suivante :

$$SO^3AzH^4O = \underbrace{(SO^3 + O)}_{\text{Pôle P.}} + \underbrace{AzH^4}_{\text{Pôle N.}} \quad (3).$$

On a ensuite : 1° au pôle positif,

$$(SO^3 + O) + 3HO = SO^3 3HO + O;$$

2° Au pôle négatif,

$$AzH^4 = AzH^3 + H.$$

Comme les gaz qui se dégagent ne contiennent pas d'azote pendant toute la durée de l'expérience, on peut en

---

(1) Même recueil, T. 54, p. 189.

(2) Pelouze et Fremy, *Traité de Chimie générale*, T. 4, p. 440, 1860.

(3) *Journal de Pharmacie*, 1869. Voir mon travail intitulé : *Nouvelles recherches Électrolytiques*, même recueil 1868

conclure que l'ammoniaque est entièrement régénérée au pôle négatif, une partie étant seulement entraînée par les bulles gazeuzes qui se dégagent avec une grande rapidité.

Ceci posé, voici maintenant le résultat de mes recherches sur les alcalis organiques.

I. *Électrolyse de l'atropine.*

1° *Sulfate neutre d'atropine,*

Dès que le courant est établi, la décomposition a lieu et de nombreuses bulles gazeuses se dégagent dans les deux compartiments. Peu à peu l'action se ralentit et l'électrode négative se recouvre d'une croûte cristalline formée de cristaux très-fins d'atropine pure. En effet, si on lave tous ces cristaux et si on les dissout dans l'eau bouillante, la solution ne donne pas trace de précipité par le chlorure de baryum.

Au début, il ne se dégage que de l'oxygène au pôle positif; après douze heures, ce gaz renferme de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone ; à ce moment le compartiment positif a pris une coloration jaune très-accusée.

Analyse du gaz après douze heures :

Vol. gaz.	257	$C^2O^4 = 11$
Après l'action de la potasse. . .	246	$O^2 = 232$
» » du pyrogall. . . .	14	
» » chlorure acide. .	1.8	$C^2O^2 = 12.2$

On déduit de là :

$$C^2O^4 = 4.28$$
$$C^2O^2 = 4.75$$
$$O^2 = 90.66$$
$$Az = 0.31 \ (1).$$

(1) L'azote contenu dans ce gaz et dans toutes les analyses qui vont suivre est dû à une petite quantité d'air dont il est difficile d'éviter la présence d'une manière absolue.

2° *Sulfate acide d'atropine.*

La réaction s'effectue avec une grande énergie, et dès les premiers instants le compartiment positif prend une belle coloration jaune.

1er gaz :

Div. gaz.	246	$C^2O^4 = 3.5$
KHO^2.	242.5	$O^2 = 230.8$
Pyrogall.	12.2	

Le résidu (12.2) a brûlé avec une belle flamme bleue. Il contient donc de l'oxyde de carbone, et peut-être aussi un autre gaz. Pour éclaircir ce dernier point, 500 cent. cub. de gaz ont été recueillis ; après le traitement par la potasse et le pyrogallate, il est resté 12 cent. cub. d'un gaz entièrement absorbable par le protochlorure de cuivre acide. Il ne se dégage donc au pôle positif qu'un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Après vingt-quatre heures, alors qu'il commençait à se déposer des cristaux d'atropine sur l'électrode négatif, j'ai procédé à une nouvelle analyse gazeuse.

Div. gaz.	253	$C^2O^4 = 21$
par la potasse.	232	$O^2 = 222.5$
» le pyrogallate . .	9.5	
» chlorure acide. .	» »	$C^2O^2 = 9.5$

D'où :

$$C^2O^4 = 8.3$$
$$O^2 = 87.9$$
$$C^2O^2 = 3.8$$

A la fin de l'électrolyse, la solution positive était nuancée d'une magnifique coloration jaune, tandis que la solution négative était encore incolore. La composition n'avait pas du reste changé sensiblement :

$C^2O^4 = 7.9$
$C^2O^2 = 3.9$
$O^2 = 88.6$
$Az = 0.4$

Mais voici un autre résultat plus remarquable encore et bien digne d'attention : le compartiment positif a présenté pendant tout le cours de l'expérience l'odeur caractéristique de l'essence d'amandes amères, tandis que d'autre part le liquide négatif précipité par la potasse caustique a donné d'abondantes fumées blanches en présence d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique, ce qui indique la présence de produits ammoniacaux dont il reste à déterminer la nature par une étude plus approfondie.

Ces résultats ne sont pas sans intérêt. Ils démontrent notamment ce que j'ai annoncé dans un autre travail, à savoir que les phénomènes secondaires qui s'observent au pôle positif ne sont que des combustions provoquées par l'oxygène naissant ; en d'autres termes que le courant n'a en réalité qu'une action unique, fondamentale : il décompose un sel ou un acide en deux parties, l'une basique, hydrogène ou métal qui va au pôle négatif, tandis que le reste des éléments de l'acide ou du sel est mis en liberté au pôle positif. Tous les autres phénomènes sont accessoires et n'apparaissent plus dès lors que comme un cas particulier de l'oxydation des matières organiques.

Pour en revenir à l'atropine, on sait d'après les recherches de Pfeiffer, Kraut, et Ludwig (1) que cet alcaloïde donne entre autres produits de l'acide benzoïque quand on le traite par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. On peut en conclure que cet acide ou

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, T. 128, p. 273 et *Archives de Pharmacie*, T. 107, p. 129.

peut-être l'essence d'amandes amères est vraisemblablement l'un des générateurs prochains de l'atropine.

II. *Électrolyse de la brucine.*

1° *Sulfate neutre de brucine.*

L'électrolyse de ce sel s'effectue aisément. Après quelques instants, on voit apparaître une belle auréole rouge autour de l'extrémité inférieure de l'électrode positif; cette auréole s'agrandit peu à peu, envahit bientôt tout le compartiment correspondant qui finit par prendre une couleur rouge sang. On remarquera que cette coloration est précisément celle que prend la brucine traitée par l'acide nitrique.

Le dégagement gazeux est nul au pôle positif, tandis qu'on obtient de l'hydrogène à l'autre pôle pendant toute la durée de l'expérience; ainsi tout l'oxygène mis en liberté est absorbé et sert à oxyder la brucine (1). On voit de plus que la coloration rouge n'est pas due à la formation d'un composé nitré, mais à une oxydation directe.

2° *Sulfate acide de brucine.*

Dès que le circuit est établi, le compartiment positif prend une couleur rouge : cet effet est instantané et peut être utilisé pour faire une belle expérience de cours.

L'oxydation est très-énergique et le gaz renferme dès le début de l'acide carbonique.

1er gaz

Div. gaz.	242.5	$C^2O^4 = 12$
Par la potasse.	230.5	
Pyrogallate.	22	$O^2 = 208.5$

(1) L'expérience a été faite à l'acide de huit éléments ordinaires, modèle de Deleul.

Le résidu (22) a brûlé avec une belle flamme bleue. Il ne contenait que de l'oxyde de carbone.

Analyse du gaz après quatre heures.

Div. gaz.	236	$C^2O^4 = 25$
Par la potasse.	211	
Pyrogall.	27	$O^2 = 184$
Chlorure acide.	1.5	$C^2O^2 = 25.5$

D'où :

$C^2O^4 = 10.6$
$C^2O^2 = 10.9$
$O^2 = 77.9$
$Az = 0.6.$

Après vingt-quatre heures la coloration rouge sang avait fait place à une belle coloration jaune et de petits cristaux incolores commencèrent à se déposer dans le compartiment négatif encore acide; le gaz n'avait pas cependant changé de nature, comme on peut le voir ci-après.

Analyse du gaz après vint-quatre heures.

Div. gaz.	248	$C^2O^4 = 11$
Potasse.	237	
Pyrogallato.	16	$O^2 = 221$
Chlorure acide.	1.8	$C^2O^4 = 14.2$

$C^2O^4 = 4.4$
$C^2O^2 = 5.8$
$O^2 = 89.1$
$Az = 0.7$

Après le quatrième jour la solution s'étant beaucoup appauvrie, quoique toujours acide au pôle négatif, les quantités d'acide carbonique et d'oxyde de carbone sont devenues très-faibles. Enfin, il s'est déposé sur l'électrode des cristaux blancs durs et grenus. Ces cristaux bien lavés ont été dissous dans l'eau bouillante, et leur solution qui était acide au papier de tournesol a donné un abondant précipité avec le chlorure de baryum ; de plus,

traités par l'acide nitrique, ils ont pris une coloration rouge sang. Ces cristaux constituaient donc un sulfate acide de brucine.

III. *Électrolyse de la strychnine.*

1° *Sulfate acide de strychnine.*

La dissolution de ce composé conduit mal le courant; aussi la décomposition s'effectue-t-elle avec lenteur. Il se dégage de l'oxygène d'un côté, de l'hydrogène de l'autre, puis l'électrode négatif se recouvre de strychnine en masse confusément cristallisée; enfin le compartiment positif prend vers la fin de l'expérience une légère coloration jaune, ce qui est l'indice d'une combustion, mais cette combustion ne s'effectue que dans des limites très-restreintes et elle ne paraît se manifester que lorsque la solution est devenue acide au pôle positif.

2° *Sulfate acide de trychnine.*

La solution de sulfate de strychnine très-légèrement acidulée se remplit au bout de quelqnes instants, mais seulement dans le compartiment négatif, d'une magnifique cristallisation formée de cristaux aiguillés bien définis.

Dès le début, le gaz qui se dégage au pôle positif renferme de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

1er gaz :

Div. gaz.	242	$C^2O^4 =$	2.5
Par la potasse	139.5	$O^4 =$	227.5
Pyrogall.	12		
Chlorure acide. . . .	2.5	$C^2O^2 =$	9.5.

En continuant l'expérience, une belle coloration jaune se manifeste dans le compartiment positif, et, chose remar-

quable, les cristaux disparaissent rapidement de la solution négative qui redevient limpide et reste incolore pendant toute la durée de l'électrolyse. Après deux jours, l'électrode négatif s'est recouvert d'une couche de strychnine confusément cristallisée.

Analyse du gaz après trente-six heures d'action :

Div. gaz.	252.5	$C^2O^4 =$ 3.5
Potasse.	249	$O^2 =$ 240.5
Pyrogall	8.5	
Chlorure acide . . .	1.5	$C^2O^2 =$ 7.

D'où :

$$C^2O^4 = 1.4$$
$$C^2O^2 = 2.7$$
$$O^2 = 95.2$$
$$Az = 0.7$$

Lorsque l'on opère sur une solution très-acide de sulfate de strychnine, le compartiment positif prend immédiatement une coloration jaune, et la combustion est très-énergique, comme on peut le voir ci-après :

Div. gaz	148	$C^2O^4 =$ 9.5
Potasse.	148.5	$O^2 =$ 129
Pyrogall	9.5	
Chlorure acide. . . .	" "	$C^2O^2 =$ 9.5

ce qui donne :

$$C^2O^4 = 6.4$$
$$C^2O^2 = 6.4$$
$$O^2 = 87.2.$$

IV. *Électrolyse de la codéine.*

1° *Sulfate neutre de codéine*

Tandis que ce dégagement gazeux est assez vif au pôle négatif, il est sensiblement nul dans le compartiment positif qui prend une couleur jaune, puis jaune orangé. Il se dépose ensuite des cristaux de codéine sur l'électrode négatif.

2° Sulfate acide de codéine.

L'action est très-énergique ; dès le début, la solution positive prend une magnifique coloration jaune qui passe rapidement au jaune orangé, phénomène qui est précisément celui que l'on observe en faisant réagir l'acide nitrique sur l'alcaloïde. Les premières bulles gazeuses contiennent de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

Analyse du gaz après 24 heures.

Div. gaz.	241	$C^2O^4 = 14.5$
Après l'action de la potasse. . . .	226.5	$O^2 = 208.5$
» » de l'acide pyrogall.	18	
Chlorure acide.	1.5	$C^2O^2 = 16.5$

D'où l'on déduit :

$$C^2O^4 = 6$$
$$C^2O^2 = 6.7$$
$$O^2 = 86.5$$
$$Az = 0.8.$$

V. *Électrolyse de la quinine.*

Des expériences électrolytiques que j'ai faites sur le sulfate de quinine conduisent à des résultats analogues aux précédents. Notons cependant qu'une dissolution neutre de sulfate de quinine conduit si mal le courant que la décomposition n'a lieu qu'avec la plus grande difficulté, à tel point que cette expérience, par laquelle j'ai commencé ces recherches, m'avait fait croire tout d'abord que les sulfates neutres des alcaloïdes ne se prêtaient pas à une décomposition électrolytique.

L'électrolyse du sulfate acide de quinine s'effectue au contraire fort bien : le compartiment positif prend une coloration rouge qui finit par devenir très-foncée, et l'oxy-

gène renferme un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

On peut tirer des expériences que je viens de décrire, les conclusions suivantes :

1° Le courant décompose les sels organiques en solution aqueuse, et en dernière analyse, l'acide est mis en liberté au pôle positif, l'alcali organique au pôle négatif. C'est la loi déjà formulée.

2° Dans une solution acide, plus difficilement dans une solution neutre, le liquide positif prend une coloration qui est précisément celle que l'on obtient directement par l'acide azotique.

3° Le gaz positif renferme un mélange d'oxygène, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

4° Indépendamment de ces gaz, il peut se former des produits variés résultant du dédoublement de l'alcaloïde sous l'influence de l'oxygène qui opère une combustion graduelle dans le compartiment positif, d'autant plus énergique que la dissolution est plus acide.

Ce dernier résultat est important, car il fait entrevoir la possibilité de mettre en évidence quelques-uns des générateurs des alcalis organiques, conclusion légitimée par l'électrolyse de l'atropine.

Considérées à ce point de vue, ces expériences que je continue en ce moment, prennent une importance toute particulière et promettent d'amener la découverte de faits qui pourront peut-être un jour être utilisés pour reconstituer synthétiquement les alcalis organiques naturels.

BIBLIOGRAPHIE.

LISTE DES PRINCIPAUX MÉMOIRES PUBLIÉS SUR LES ALCALIS ORGANIQUES.

ANNALES DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE.

Première série (1789 à 1816).

Ch. Berthollet. — Analyse des quinquinas, T. 16, p. 168.
Crumpes. — Examen chimique des propriétés de l'opium, T. 23, p. 336.
Fourcroy. — Analyse des quinquinas, T. 8 et 9, p. 113 et 70.
Chenevix. — Note sur un principe végétal contenu dans le café, T. 43, p. 316.
Dubuc. — Sur la composition de l'opium, T. 38, p. 181.
Vauquelin. — Expériences sur diverses espèces de quinquinas, T. 59, p. 113.
Accarie — Nature de l'opium, T. 64, p. 237.
Boullay.—Principe immédiat cristallisé de la coque du Levant, T. 80, p. 209.
Mélandri.—Sur l'analyse de la belladone, T. 65, p. 221.
Séguin. — Mémoires sur les quinquinas et le café, T. 42, p. 273, 303 et suiv.
Mémoire sur l'opium, T. 42, p. 225.

Deuxième série (1816 à 1840).

(Tomes 1 à 30, de 1816 à 1825.)

Badollier. — Procédé pour extraire la quinine des quinquinas, T. 17, p. 273.

Baup. — Sur les sulfates de quinine et de cinchonine, T. 27, p. 323.

Caventou et Pelletier. — Découverte de la strychnine, T. 10, p. 142.

Mémoire sur une nouvelle base solidifiable, la brucine, T. 12, p. 113.

Examen chimique de plusieurs végétaux de la famille des colchicacées et de leur principe actif, la vératrine, T. 14, p. 69.

Recherches chimiques sur les quinquinas, T. 15, p. 289, 337.

Examen chimique des upas, T. 26, p. 44.

Note sur un nouvel alcali, T. 8, p. 323.

Casaseca. — Examen chimique de la coque du Levant, T. 30, p. 307.

Douné. — Emploi de l'iode et du brome comme réactifs des alcalis organiques, T. 38, p. 82.

Dumas et Pelletier.—Recherches sur la composition et quelques propriétés caractéristiques des bases organiques solifiables, T. 24, p. 163.

Feneulle et Lassaigne.—Sur un nouvel alcali, la delphine, T. 11, p. 188.

Analyse de la staphysaigre, T. 12, p. 358.

Examen chimique du séné, T. 16, p. 16.

Lassaigne. — Mémoire pour reconnaître l'acétate de morphine chez les animaux empoisonnés par cette substance, T. 27, p. 200.

Magendie et Pelletier.— Recherches chimiques sur l'ipéca, T. 4, p. 172.

Expériences sur la strychnine.

Orfila. — Action de la morphine sur l'économie animale, T. 5, p. 288.

Pelletier. — Réponse à une lettre sur l'analyse des quinquinas, T. 16, p. 222.

Examen chimique du poivre, T. 16, p. 337.

Robiquet. – Observations sur un mémoire relatif à l'opium, T. 5, p. 275.

Note sur le sulfate de quinine, T. 17, p. 316.

Runge. — Sur la base narcotique de la belladone, T. 27.

Séguin. — Lettre sur l'analyse des quinquinas, T 16, p. 221.

Sertuerner. — Analyse de l'opium, de la morphine et de l'acide méconique, T. 5, p. 21.

Vauquelin. — Examen de l'opium indigène, T. 9, p. 282.

Voreton. – Sur la préparation de la quinine, T. 17, p. 439.

(Tomes 31 à 60, de 1826 à 1836).

Caventou et Pelletier. — Sur la fabrication du sulfate de quinine, T. 34, p. 44.

Couerbe. — Matière nouvelle (méconine) retirée de l'opium, et substances quaternaires, T. 50, p. 337, et T. 52, p. 352.

Couerbe et Pelletier. — Nouvelle analyse de la coque du Levant, T. 54, p. 178.

Dublanc jeune.—Observations pour servir à l'histoire chimique de l'opium, T. 44, p. 5.

Henry et Plisson. — Sur l'histoire de la quinine et de la cinchonine, T. 35.

Lassaigne.—Lettre à Pelletier sur la préparation de la morphine par le courant galvanique, T. 55, p. 223.

Liebig. — Sur l'eau des sulfates de strychnine et de brucine, T. 44.

Sur la composition de la caféine, T. 49, p. 303.

Sur la composition de la narcotine, T. 51, p. 441.

Macaire Princeps. — Note sur l'empoisonnement des végétaux par les substances vénéneuses qu'ils fournissent eux-mêmes, T. 39, p. 95.

Pelletier et Caventou — Lettre à l'Académie sur le sulfate de quinine, T. 34, p. 331.

Examen chimique du curare, T. 40, p. 213.

Lettre à Gay-Lussac sur un nouvel alcaloïde (aricine), T. 42, p. 330.

Nouvelles recherches sur l'opium, T. 50, p. 240.

Recherches sur la composition élémentaire de plusieurs principes immédiats, T. 51, p. 182.

Pétroz. — Examen chimique du curare, T. 40, p. 213.

Pfaff. — Sur la caféine, T. 44, p. 303.

Robiquet. - Observations sur le mémoire de Robinet relatif à l'opium, T. 30, p. 167.

Observations sur les principaux produits de l'opium, T. 51, p. 225.

Vauquelin. — Examen chimique de l'ipéca, T. 38, p. 155.

(Tomes 60 à 68, de 1836 à 1840.)

André. — Action du chlore sur la quinine, T. 71, p. 195.

Boutron et Henry. — Recherches sur l'alcalinité de la conicine, T. 61, p. 337.

Pelletier.—Action de l'iode sur les bases organiques salifiables, T. 63, p. 164.

Piria. — Nouvelles recherches sur les alcalis organiques, T. 68, p. 113.

Troisième série.

(Tomes 1 à 30, de 1840 à 1350.)

Abel et Nicholson.—Recherches sur la strychnine, T. 27, p. 401.

Aubergier. — Faits pour servir à l'histoire de l'opium, T. 20, p. 303.

Barral. — Note sur la nicotine, T. 7, p. 151.

Note sur la formule de la nicotine, T. 20, p. 345.

Bouchardat.—Sur les propriétés optiques des alcalis organiques végétaux, T. 9, p. 213 et 244.

Braconnot. — Sur l'opiine, t. 9, p. 250.

G. Townes.—Sur la formation d'un nouvel alcali végétal, T. 17, p. 460.

Recherches sur la benzoline. -

Nouvel alcaloïde extrait de l'essence d'amandes amères, T. 27, p. 483.

Gerhardt.— Recherches sur les alcalis organiques, T. 7, p. 251.

Gerhardt et Laurent.—Recherches sur les anilides, T. 24, p. 163.

Sur les dérivés de la morphine et de la narcotine, T. 24, p. 112.

Hofmann (A. W.). — Étude chimique des bases organiques de l'huile de houille, T. 9, p. 129.

Recherches sur les bases volatiles, T. 24, p. 67; T. 25, p. 230; T. 28, 29 et 30, p. 305 et 87.

Laurent. — Mémoire sur la composition des alcalis organiques, T. 19, p. 359.

Action de l'acide nitrique sur la brucine, T. 22, p. 463.

Sur les alcaloïdes chlorés et bromés, T. 24, p. 303

Manzini. — Mémoire sur la cinchovatine, T. 6, p. 127.
Melsens. — Note sur la nicotine, T. 9, p. 465.
Péligot. — Sur la composition chimique du thé.
Rabourdin. — Préparation de l'atropine par le chloroforme, T. 30, p. 381.
Raewsky. — Mémoire sur les combinaisons de la nicotine et du platine, T. 25, p. 332.
Schlœsing. — Mémoire sur la nicotine et son dosage dans les tabacs, T. 19, p. 220.
Wœhler — Recherches sur la narcotine et ses dérivés, T, 12, p. 230.
Wurtz. — Recherches sur une série d'alcaloïdes homologues de l'ammoniaque, T. 30, p. 443.
Zeize. — Sur les produits de la distillation du tabac et sur les produits chimiques de sa fumée, T. 9, p. 115.

(Tomes 30 à 69, de 1851 à 1863.)

Abel et Morley. — Réaction de l'iodure d'éthyle sur le toludine, T. 44, p. 352.
Anderson, — Sur les produits de la distillation sèche des matières animales, T. 34, p. 332, et T. 44, p. 501.
Sur la constitution et les produits de décomposition de la codéine, T. 34, p. 493.
Sur quelques produits cristallins de l'opium, T. 34, p. 237, et T. 46.
Sur la décomposition des sels de platine des alcalis organiques, T. 45, p. 366.
Arppe. — Sur les anilides de l'acide tartrique, T. 44, p. 243.
Sur la nitraniline et la paranitraniline, T. 44, p. 356.
Sur les anilides de l'acide malique, T. 45, p. 498.
Babo et Hirschbrunn. — Sur la sinapine, T. 38, p. 108.
Bardet. — Emploi du chlore comme antidote de la strychnine, T. 35, p. 464.
Bechamp. — Action des protosels de fer sur la nitrobenzine et la nitronapthaline, nouvelle méthode de formation des bases organiques de Zinin, T. 42, p. 186.
Sur la génération de la fuschine, matière colorante rouge dérivée de l'aniline, T. 59, p. 396.
Bergstrand et Swanberg. — Sur la furfurine, T. 46, p. 372.
Bertagnini. — Sur la formation de l'amarine, de la furfurine, de l'anisine, T. 41, p. 198.

Berthelot. — Production des dérivés éthyliques et méthyliques au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque, T. 38, p. 38.

Buckton et Hofmann. — Action de l'acide sulfurique sur les nitryles et les amides, T. 46 et 49.

Cahours. — Recherches sur un nouvel alcali dérivé de la pipérine, T. 38, p. 76.

Decharme. — Des formes hémédriques de la morphine et de quelques nouveaux sels de cet alcaloïde, T. 68, p. 160.

Erdmann. — Sur un nouvel alcaloïde du quinquina, la huanoquine, T. 50, p. 482.

Forster et Matthiessen. — Recherches sur la constitution de la narcotine et sur ses produits de décomposition, T. 62, p. 238.

Gossmann. — Sur un nouveau mode de formation de l'éthylamine, T. 42, p. 246.

De la lophine et de l'amarine, T. 45, p. 123.

Haag. — Sur la dicyanodiamide et sur la base qui en dérive, T. 65, p. 356.

Hérapath. — Sur les propriétés d'un nouveau sel de quinine, T. 40, p. 247.

Sur la formation du sulfate d'iodoquinine en cristaux d'une grande dimension, T. 40, p. 249.

Hesse et Jobst. — Sur le sulfate de quinine neutre.

Hilkenkamp. — Sur les produits de la décomposition de la nitrobenzine et de la nitranitine, par le sulfate d'ammoniaque, T. 45, p 344.

Hintenberger. — Recherches sur l'opianine et ses sels doubles avec le chlorure de mercure, T. 37, p. 50.

Sur la réaction des bases ammoniacales $AzH^2 (C^{2n} H^{2n+1})$.

Sur l'essence de moutarde, T. 38, p. 107.

Hlasiwetz et Rochleder. — Composition de l'écorce de quina Nova, T. 37, p. 231.

Sur la quinovine, T. 57, p. 360.

Hofmann (A. W.). — Recherches sur la constitution des bases organiques, 2e mémoire, T. 33, p. 108.

Sur quelques huiles employées en parfumerie, T. 34, p. 325.

Sur la présence de la triméthylamine dans la saumure des harengs, T. 37, p. 68.

Faits pour servir à l'histoire des monamines, par substitution inverse, T. 61, 370.

Recherches sur les polyammoniaques et remarques sur

les urées et quelques autres corps improprement désignés sous ce nom, T. 61, p. 372.

Faits pour servir à l'histoire des bases phosphorées, 1er mémoire : Triéthylphosphine. Expériences sur la série méthylique, T. 62, p. 385.

Séparation des bases éthylées, T. 62, p. 246.

2e mémoire : Bases phosphorées. Théorie des bases diatomiques et composés diphosphoniques, T. 63, p. 257.

3e mémoire : Composés phosphammoniques et phospharsoniques, diarsoniques et arsammoniques, T. 64, p. 110.

Recherches sur les matières colorantes dérivées de l'aniline, T. 65, p. 207.

(*et Cahours*). — Recherches sur les bases phosphorées ; éthylphosphines et méthylphosphines, T. 51, p. 5.

Sur un nouveau mode de formation de la triéthylamine, T. 52, p. 502.

Faits pour servir à l'histoire de la thialdine, T. 53, p. 245.

Recherches pour servir à l'histoire des bases organiques : action du chloroforme sur l'aniline. Éthylène-phénylamine. Action du bichlorure de carbone sur l'aniline, T. 54, p. 197. — Action du bibromure d'éthylène sur la triméthylamine, p. 356.

Réaction du sulfure de carbone sur l'amylamine, T. 61, p. 149.

Action de l'acide nitreux sur la nitrophénylène-diamine, p. 151.

Emploi du perchlorure d'antimoine pour la préparation des composés chlorés.

How. — Sur quelques produits basiques obtenus dans la décomposition des alcaloïdes, T. 39, p. 487.

Kekulé et Planta. — Sur l'éthylnicotine, T. 40, p. 280.

Faits pour servir à l'histoire de quelques bases volatiles (conicine), T. 41, p. 182.

Kind et Zwenger. — Sur la solanine et ses produits de dédoublement, T. 63, p. 377.

Kopp (E.). — Sur le rouge d'aniline, T. 54, p. 422.

Lange et Ludwig. — Sur le myronate de potasse de la moutarde noire, T. 61, p. 147.

Langlois. — Action de l'acide carbonique sur la quinine : carbonate de quinine cristallisé, T. 41, p. 89.

Laurent (A.). — Théobenzaldine et produits divers. T. 36, p. 320.

Leers. — Sur la composition de la quinidine, T. 36, p, 112.

Limpricht. — Formation artificielle de la leucine, T. 45, p. 357.
Éthylnaphtylamine, T. 48, p. 341.
Sur la décomposition de la leucine et de l'alanine, T. 52, p. 111.

Mendius. — Nouvelle métamorphose des nitryles, T. 65, p. 125.

Muller (H.). — Sur les palladamines, T. 40, p. 321.

Natansan. — Substitution des radicaux des aldéhydes dans l'ammoniaque, T. 44, p. 360.
Sur l'acétylamine, T. 48, p. 111.

Neubauer. — Sur l'oxydation de la leucine, T 54, p. 97.

Oberlin. — Note sur le colchique d'automne, T. 50, p. 108.

Piria. — Sur quelques nouveaux produits obtenus par l'action du sulfate d'ammoniaque sur la nitronaphtaline, T. 31.

Reckenshuss. — Sur quelques sels doubles d'éthylamine et de propylamine, T. 40, p. 233.

Rieth. — Sur une nouvelle base organique, l'aribine, T. 64, p. 485.

Rochleder. — Principes immédiats des rubiacées, T. 37, p. 230,

Scherer. — Hypoxanthine, guanine et xanthine dans l'organisme. — Leucine dans le pancréas.

Schutzenberger. — Sur les alcaloïdes de la noix vomique, T. 54. p. 65.

Schwanert. — Recherches sur la leucine, T. 52, p. 501.

Simpson (Maxwell).—Sur une nouvelle base obtenue par l'action de l'ammoniaque sur le tribromure d'allyle, T. 56, p. 129.

Sonneschein. — Sur un nouveau réactif propre à découvrir l'ammoniaque et sur l'acide phosphomolybdique, T. 37, p, 58, et T. 53, p. 244.

Stenhouse. — Notices chimiques (théine, quinine, xanthoxyline), T. 41, p. 191.

Strecker et Socoloff. — Décomposition de la brucine par l'acide nitrique, T. 42, p. 366.
Recherches sur la constitution de la quinine, T. 42, p. 369.
Sur une nouvelle base du liquide musculaire, la sarcine, T. 52 et 55.

Strecker (Ad.) — Sur la transformation de la guanine en xanthine, T. 55, p. 347.

Strecker et Moëller. — Relations chimiques qui existent entre la guanine, la xanthiline, la caféine et la théobromine, la créatinine, T. 62. p. 355.

Strecker (Hermann). — Transformation de la cinchonine en une base isomérique avec la quinine, T. 67, p. 91.



Volhard. — Sur la sarkosine, T. 67, p. 237.
Weltzien. — Sur les périodures des ammoniaques composés, T. 43, p. 123.
Combinaisons du tétraméthylammonium avec l'iode et le chlorure d'iode, T. 49, p. 113.
Wertheim. — Sur un nouvel alcaloïde dans la ciguë, T. 50, p. 379.
Williams (Greville). — Sur les bases volatiles produites dans la distillation de la cinchonine, T. 45, p. 488.
Des schistes du Dorsetshire, T. 45, p. 493.
Willigk. — Composition chimique de la racine d'ipéca, T. 37, p. 230.
Woehler. — Sur un nouvel alcaloïde contenu dans les feuilles de coca, T. 59, p. 479.
(*et Buff*). — Nouvelles recherches sur la cocaïne, T. 65, p. 233.

Journal de pharmacie et de chimie.

(Depuis 1809 jusqu'en 1830.)

Andral. — Action de la vératrine sur l'économie animale, T. 7, p. 291.
Arnault. — Observations sur la préparation du sulfate de quinine, T. 8, p. 513.
Baup. — Découverte du sulfate acide de quinine. Équivalent de la quinine, T. 7, p. 402.
Bergen. — Monographie des quinquinas, T. 16, p. 220.
Bonastre. — Sur les alcalis organiques, T. 10, p. 116.
Boullay. — Découverte de la picrotoxine (*Bull. pharm.*, T. 4, et 5). Note sur la picrotoxine considérée comme un alcali organique. T. 3, p. 307, et T. 4, p. 1.
Sur le principe amer de l'huile de Carapa. T. 8, p. 293.
Braconnot. — Analyse de la noix vomique (*Bull. pharm.*, T. 3, p. 315).
Brandes. — Découverte de l'aconitin, de l'atropin, du cicutin, du daturin, du delphinin, de l'hyoscyamin, T. 6, p. 47.
Propriétés de la daturine, T. 6, p. 250, et de l'atropine, T. 7, p. 290.
Brugnatelli. — Découverte d'un alcali organique, T. 7, p. 198.

Callaud. — Nouveau procédé pour séparer la quinine de la cinchonien, T. 8, p. 163.

Canzoneri. — Sur la valeur du mot *alcali*, T. 9, p. 549.

Casaseca. — Sur la coque du Levant et sur la non-existence de l'acide ménispermique de Boullay, T. 12, p. 99 et 172.

Cassola. — Nouveau procédé pour obtenir le sulfate de quinine sans alcool, T. 15, p. 167.

Corriol. — Note sur l'extraction de la strychnine, T. 11, p. 492.

Courdemanche. — Applications des nouvelles découvertes sur l'opium aux préparations dont il est la base, T. 7, p. 554.

Desfosses. — Découverte de la solanine dans les baies du *solanum nigrum*, T. 6, p. 374, et T. 7, p. 414.

Donné. — Mémoire sur les alcaloïdes, T. 16, p. 373.

Double. — Emploi des bases salifiables des quinquinas, T. 7, p. 548.

Dublanc (jeune). — Extrait d'opium sans narcotine, T. 10, p. 103.

Sur un réactif propre à reconnaître les sels de morphine, T. 10, p. 425.

La thridace contient-elle de la morphine? T. 13, p. 261.

Dupuy. — L'extrait d'opium contient du sulfate de morphine, T. 13, p. 296.

Fauré. — Préparation de la morphine, T. 15, p. 368.

Découverte de la buxine, T. 16, p. 428.

Feneulle. — Sur la capacité de saturation de la delphine et sur ses sels, T. 9, p. 4.

Garot. — Extraction de la caféine, T. 12, p. 234.

Geiger. — Sur la préparation de l'acétate de morphine, T. 12, p. 220.

Girardin. — Procédé pour extraire la morphine de l'opium, T, 14, p. 246.

Guillemond. — Des principes du quinquina jaune (*Bull. pharm.*, T. 5, p. 241).

Obtention de la morphine par l'alcool, T. 14, p. 436.

Hare. — Laudanum sans narcotine, T. 14, p. 64 — Découverte de petites quantités d'opium en solution p. 65.

Henry (fils). — Nouveau procédé pour obtenir le sulfate de quinine, T. 7, p. 296,

Sur l'extraction de la brucine et de la strychnine, de la noix vomique, T. 16, p. 751. — Essai des quinquinas.

(*et Delondre*). — Recherches sur les eaux mères incris-

tallisables du sulfate de quinine pour y trouver la quinoïdine, T. 16, p. 114.

(*et Plisson*). — Mémoire pour servir à l'histoire de la quinine et de l'acide quinique, T. 13, p. 268 et 369.

Extraction de la morphine sans alcool, T. 14. p. 241.

Combinaisons de l'acide quinique avec les bases organiques salifiables, T. 15, p. 389.

Henry (*père*). — Extrait d'un mémoire pour obtenir la strychnine, T. 9, p. 401.

Action du sulfate de strychnine sur différents vins, T. 12, p. 331.

Hottot. — Observations sur l'extraction de la morphine, T. 10, p. 475.

Lassaigne. — Sur la possibilité de reconnaître l'acétate de morphine dans les animaux empoisonnés, T. 10, p. 206.

(*et Feneulle*). — Examen chimique des semences du *delphinium staphysagria*, T. 6, p. 366. — Découverte de la delphine et sels de delphine.

Laubert. — Historique des travaux chimiques sur les quinquinas, T. 2, 3, 4 et 5.

Magendie. — Action de la strychnine sur les animaux, T. 5, p. 173.

Propriétés physiologiques de la quinine et de la cinchonine, T. 7, p. 138.

(*et Pelletier*). Recherches sur l'ipéca, T. 3, p. 145.

Merck. — Mémoire sur les alcaloïdes, T. 16, p. 380.

Morin. — Sulfate de quinine falsifié avec de la mannite, T. 12, p. 640.

Pelletier. — Réclamations de priorité au sujet de la vératrine et annonce de la découverte de la cinchonine, T. 7, p. 252.

Examen de la matière cristalline du poivre, T. 8, p. 377.

Note sur la découverte de la cinchonine, T. 10, p. 10.

Note sur la cristallisation de la quinine, T. 11, p. 249.

Pelletier et Caventou. — Découverte de la strychnine, T. 5, p. 17,444 et 369.

Mémoire sur la brucine découverte dans la fausse angusture, T. 5, p. 529.

Examen chimique des colchicacées, T. 7, p. 353.

Recherches chimiques sur les quinquinas, T. 7, p. 49 et 51.

Nouvelles recherches sur la strychnine, T. 7, p. 305.

Pelletier et Corriol. — Nouvelle base organique d'un quinquina d'arica, T. 15, p. 565.

Examen chimique de la racine du viola ipéca, T. 14, p. 304.

Vinckler. — Procédé pour extraire la morphine. — Sulfate de quinine falsifié avec du sucre, T. 12, p. 219 et 225.

Vogel. — Sur la morphine et l'acide méconique, T. 5 et 7, p. 441 et 179.

Winkler. — Procédé pour préparer l'hydrochlorate de quinine. — Vérification de la composition du sulfate de quinine, T.16, p 706.

Deuxième série.

(De 1830 à 1842).

André. — Sur la quinine, T. 22, p. 128. — Action du chlore; T. 25, p. 598.

Berthemond. — Sur l'emploi de la brucine pour apprécier de très-petites quantités d'acide nitrique, T. 27, p. 560.

Bertozzi. — Sur l'hydroferrocyanate de quinine, T. 19, p. 45.

Boulay (P.). — De l'aconit et de ses préparations, T. 26, p. 527.

Boutron. — Sur la conicine, T. 32, p. 128 et 277, sur la nicotine, p. 689.

Caillot. — Action de l'extrait d'opium sur le sublimé, T. 19, p. 221.

Cap. — Formule de préparations de codéine, T. 23, p. 418.

Christison. — Lettre et mémoire sur la conicine, T. 22, p. 362 et 413.

Couerbe. — Mémoire sur l'opium et la méconine, T. 18, p. 150 et 666.

Sur la buxine, T. 20, p. 52.

Delondre et Henry. — Réflexions sur la quinidine, T. 16, p. 320.

Modifications au procédé pour extraire la strychnine, T 16, p. 751.

Sur un nouvel alcali du quinquina jaune, T. 19 et 20.

Davy (Éd.). — De la nicotine, T. 22, p. 19.

Deschamps. — Sur la conicine découverte par Geiger, T. 21, p. 77.

Dumas. — Analyse de la morphine, T. 20, p. 21.

Sur un mémoire intitulé : *Action de l'iode sur les bases organiques*, T. 22, p. 648.

Geiger et Hesse. — Découverte de l'aconitine, T. 20, p. 164 et 165. — De la colchicine.

Galvani. — Préparation de la morphine, T. 18, p. 197.

Grégory. — Lettre à Robiquet sur le muriate de morphine, T. 20, p. 85.

Henry. — Sur la delphine et la solanine, T. 18 et 19, p. 661 et 593; sur l'alcaloïmétrie, T. 20, p. 429. — Sur la morphine, T. 18, p. 197.

Langlois. — Carbonate de quinine cristallisé, T. 25, p. 323.

Limousin. — Faits pour servir à l'histoire de l'opium, T. 27, p. 670.

Mohr. — Préparation de la morphine, T. 25 et 26.

Manteri. — Extraction de la morphine des pavots; T. 19, p. 47.

Notus. — Décomposition de la strychnine par le sulfocyanure de potassium, T. 24, p. 194.

Pelletier. — Action du chlore sur les bases salifiables organiques, T. 24, p. 153.

Mémoire sur l'opium, T. 18, p. 597.

Nouvelles recherches sur l'opium, T. 21, p. 555.

Posselt et Reimann. — Découverte de la nicotine, T. 18, p. 343.

Reuling. — Sur la solanine, T. 25, p. 653.

Righini. — Procédé pour extraire la vératrine, T. 23, p. 520.

Rifflard. — Recherche de la morphine dans le coquelicot, T. 16, p. 547.

Robiquet. — Note sur la strychnine, T. 17. — Sur la pavérine, T. 18, p. 643.

Produits principaux de l'opium, T. 19, p. 57. — Sur le procédé de Grégory, p. 156.

Sur la morphine, T. 20, p. 85. — Sur l'acide méconique, p. 79.

Sertuerner. — Nouveaux alcaloïdes des quinquinas, T. 16, p. 44.

Samuel Simos. — Sur la daturine, T. 20, p. 101.

Winckler. — Préparation de l'hydrochlorate de quinine, T. 16, p. 706, et préparation de la quinine, T. 21.

Troisième série.

(1842 et 1843), T. 1, 2, 3 et 4.

Barral. — Sur la nicotine; T. 1, p. 158.

Bennewitz. — Empoisonnements par le colchique d'automne, T. 4, p. 399.

Boullay et Bouchardat.— Rapport sur le mémoire de M. Marchand intitulé : *Altérations des alcalis organiques par l'oxygène naissant*, T. 4, p. 27.

Broqua. — Emploi du sulfate de quinine, T. 3, p. 159.
Calvert. — Extraction de la quinine et de la cinchonine, T. 2, p. 388.
Liebig et Woehler — Acide opianique, nouveau corps provenant de la nicotine, T. 2, p. 497.
Manzini. — Mémoire sur la cinchovatine, T. 2, p. 95.
Marchand. — Sur un nouveau caractère de la strychnine, T. 4, p. 200.
Ortigosa. — Composition de la nicotine, T. 1, p. 134; de la conicine, T. 2, p. 432.
Robert. — Passage du sulfate de quinine dans l'urine, T. 4, p. 197.
Schel. — Sur la sanguinarine, T. 2, p. 432.

(1844 et 1845). T. 5, 6, 7, 8.

Devay. — Sur le valérianate de quinine, T. 6, p. 382. — Empoisonnement par l'aconit Napel; T. 5, p. 158.
Martin Solon. — Absorption du sulfate de quinine, T. 7, p. 146.
Monneret. — Emploi du sulfate de quinine à haute dose, T. 5, p. 311.
Oppermann. — Action des bicarbonates sur les alcaloïdes, T. 8, p. 342.
Pedroni. — Analyse du poison des flèches indiennes, T. 5, p. 321.
Peltier. — Falsification du sulfate de quinine, T. 7, p. 135.
Thompson. — Iodures de quinine et de cinchonine, T. 8, p. 275.
Tripier. — Association des alcaloïdes aux corps gras, T. 8.
Woehler. — Sur la narcotine et les produits de sa décomposition, T. 6, p. 99.

(1846 et 1847), T. 9, 10, 11 et 12.

Anderson. — Sur la picoline, T. 11, p. 395.
Barral. — Recherches sur la nicotine, T. 12, p. 157.
Boudet (E.) — Empoisonnement par la strychnine, T. 10, p. 36.
Desvouves. — Sur le café quinine. T. 12, p. 46.
Gerhardt. — Sur une nouvelle classe de composés organiques, T. 7 et 10.
Glasson. — Sur la théobromine, T. 11, p. 437.
Guillermond. — Sur le quinquina jaune, T. 11, p. 437.
Hofmann. — Nouvelles anilides, T. 11, p. 52.

Landerer. — Sulfate de quinine dans le lait d'une nourrice, T. 12, p. 43.

Laurent. — Action des alcalis chlorés sur la lumière polarisée, T. 12, p. 235.

Liebig. — Composition de la quinidine, T. 11, p. 56.

Oppermann. — Réactions des alcalis végétaux, T. 9, p. 68.

Quévenne. — Sulfate de quinine rendu moins amer par le café, T. 12, p. 343.

Schloesing. — Recherches sur la nicotine, T. 12, p. 157.

Woelher et Liebig. — Sur deux alcaloïdes artificiels, T. 11, p. 398.

(1848 et 1849), T. 13, 14, 15 et 16.

Abel et Nicholson. — Sur la décomposition de la strychnine; T. 16, p. 305.

Blondeau. — Étude sur les extraits de quinquinas, T. 16, p. 173.

Brandis. — Sur la combinaison du chlorure de strychnine et le cyanure de mercure, T. 14, p. 320.

Bussy. — Succédanés du quinquina, T. 13, p. 418.

Cahours. — Composition et nature de la leucine, T. 14, p. 318.

Calvert. — Sur un moyen de distinguer les sulfates de quinine et de cinchonine, T. 13, p. 306.

Dollfus. — Combinaisons des alcaloïdes avec les acides sulfocyanhydrique, ferro et ferricyanhydrique, T. 13, p. 306.

Dumas. — Rapport sur les ammoniaques composées de Wurtz, T. 16, p. 199.

Guillermond.—Procédé pour l'essai du sulfate de quinine, T. 16, p. 17.

Henry. — Reconnaître le sulfate de cinchonine dans le sulfate de quinine, T. 13, p. 102.

Proportion relative, T. 16, p. 80.

Heusler. — Procédé pour reconnaître de petites quantités d'opium, T. 14, p. 187.

Hofmann. — Action du chlorure, du bromure et de l'iodure de cyanogène sur l'aniline, T. 15, p. 73.

Recherches sur la série anilique, p. 396.

Recherches sur les anilides, T. 16, p. 315.

Laurent. — Sur les alcaloïdes chlorés et bromés, T. 14, p. 456.

(*Et Gerhardt*) — Recherches sur les anilides, T. 14, p. 130.

Sur la morphine, la narcotine et la leucine, T. 14, p. 302.

Maillet. — Le quinquina jaune qui a servi à des macérations

peut encore servir à l'extraction du sulfate de quinine, T. 14, p. 253.

Mendarduque. — Sur un nouvel alcaloïde, la pseudoquinine, T. 14, p. 343.

Merck. — Sur la papavérine, T. 15, p. 167, et T. 17, p. 393.

Nicholson. — Sur la quinidine, nouvel alcaloïde, T. 13, p. 228.

Soubeyran. — Décoloration des vins par le quinquina, T. 13, p. 343.

Wertheril. — Analyse de l'hyposulfite de quinine, T. 14, p 320.

Wurtz. — Sur la valéramine, T. 16, p. 277,

(1850 et 1851, T. 17, 18, 19 et 20.)

Anderson. — Constitution et composition de la codéine, T. 19, p. 465.

Bodeker. — Sur quelques nouveaux sels de nicotine, T. 17, p. 192.

Calloud. — Sur la thébaïne, T. 20, p. 376.

Chevallier. — De la nécessité de n'employer des opiums que d'une valeur certaine, T. 17, p. 23.

Hintinberger. — Sur la cinchonine, T. 19, p. 302.

Quina Nova, T. 20, p. 306.

Hofmann. — Sur la constitution des bases organiques volatiles, T. 17, p. 161, et T. 20, p. 220.

Morson. — Falsification du sulfate de quinine par le sucre, T. 18, p. 53.

Planta. — Sur la composition de quelques bases organiques, T. 18, p. 308.

Sur la bébéérine, T. 19, p. 471.

Rabourdin. — Préparation de l'atropine par le chloroforme, T. 18, p. 407.

Essais des quinquinas, T. 19, p. 11.

Strecker. — Sur la leucine et l'alanine; nouveau mode de formation de l'éthylamine, T. 17, p. 395, et T. 18, p. 185.

Vogel. — Nouveau réactif du sulfate de quinine, T. 18, p. 36.

Wertheim. — Sur la composition de quelques alcaloïdes, T. 17, p. 478.

Recherches sur les bases organiques, T. 19, p. 388.

Wry (De). — Sur l'analyse de l'opium, T. 17.

(1852 et 1853, T. 21, 22, 23 et 24.)

Anderson. — Produits de la distillation sèche des matières animales, T. 21, p. 157.
Sur quelques principes cristallins de l'opium, T. 24, p. 231.

Babo. — Sur la sinapisine, T. 23, p. 394.

Berthelot. — Production des alcalis organiques par le chlorhydrate d'ammoniaque, T. 22, p. 81.

Bouchardat et Boudet.—Pouvoir rotatoire de la quinidine, de la codéine, de la narcéine, de la papavérine, de la picrotoxine, T. 23, p. 288.

Bussy et Guibourt. — Observations relatives à la quinidine, T. 22, p. 401.

Davy (*W.*) — Nouveau moyen de reconnaître la strychnine et ses sels, T. 24, p. 204.

Devay. — Recherches sur la conicine, T. 22, p. 150.

(*Et Guillermond*). — Sur le principe actif de la ciguë, T. 21, p. 350.

Graham et Hofmann.—Sur la prétendue falsification de la bière par la strychnine, T. 22, p. 397.

Leers. — Sur la composition de la quinidine, T. 22, p. 239.

Lenoble. — Proportion de nicotine contenue dans les tabacs, T. 22, p. 30.

Orfila et Bussy. — Rapport sur le tannate de quinine.

Pasteur. — Note sur la quinidine, T. 23, p. 123.
Sur les alcaloïdes des quinquinas, T. 24, p. 161.

Planta et Kékulé. — Faits pour servir à l'histoire de quelques bases volatiles.

Riégel. — Sur l'essai des quinquinas.

Roberston. — Sur la porphyroxine ou opine découverte par Merck, T. 22, p. 190.

Viale. — Recherche du sulfate de quinine dans l'urine, T. 21, p. 303.

Vogel. — Sur la coloration rouge de la quinine par le ferrocyanure de potassium, T. 24, p. 237.

Winckler. — Sur la préparation de la propylamine à l'acide du seigle ergoté, T. 22, p. 155.

(1854 et 1856, T. 25, 26, 27 et 28.)

Beissenhertz. — Réactions propres à l'aniline et à la strychnine, T. 25, p. 77.

Bonnewyn. — De la quinine dans l'urine, T. 27, p. 387.
Brett.—Action de l'acide iodique sur les alcalis végétaux, T. 27, p. 116.
Delondre. — Sur la vératrine.
Duroi. — Nouvel alcaloïde trouvé dans la noix vomique, T. 27, p. 293.
Gœsmann. — Transformation de la thialdine en leucine, T. 25.
Préparation de l'éthylamine, T. 27. p. 73 et 77.
Nouveau mode de formation de l'amarine, T. 28, p. 376.
Gorup-Besanez.— Nouvelle base organique, extrait de la glande thyroïde, T. 26, p. 74.
Hérapath.—Quinine et quinidine retrouvées dans l'urine, T. 27, p. 205.
How. — Produits obtenus par la décomposition des alcaloïdes, T. 27, p. 233.
Lepage. — Sur la prétendue solubilité de la morphine dans le chloroforme, T. 25, p. 258.
Lhermite. — Sur les olées d'alcalis organiques, T. 26, p. 301.
Merck. — Sur la vératrine, T. 28, p. 319.
Vicke. — Propylamine dans la fleur du *cratægus oxyacantha*, T. 26, p. 455.
Winkler. — Présence de la triméthylamine dans la saumure de Harengs, T. 28, p. 157.

(1856, 1857 et 1858, T. 29, 30, 31, 32, 33, 34.)

Callmann. — Valérianate d'atropine cristallisée, T. 34, p. 345.
Boettger. —Essai sur le sulfate de quinine, T. 32, p. 320.
Fordos. — Dosage de la morphine dans l'opium, T. 32, p. 101.
Hofmann. — Sur les bases phosphorées contenant du platine et de l'or, T. 34, p. 157.
Janner. — Empoisonnement par un emplâtre de belladone, T. 33, p. 395.
Kieffer. — Essai de l'opium, T. 32, p. 455.
Landerer.—Sur la phosphorescence du sulfate et du valérianate de quinine, T, 34, p. 159.
Lepage. — Codéine falsifiée avec du sucre candi, T. 31, p. 213.
Nessler. — Action du biiodure de mercure sur l'ammoniaque et les alcaloïdes, T. 34, p. 443.
Neubauer.— Sur la guanine, T. 31, p. 478.
Niek-Tendell. — Antidote de la strychnine, T. 29, p. 132.
Nicklès. — Essai du sulfate de quinine, T. 32, p. 400.

Oberlin. — Colchicine, T. 30, p. 341.
Histoire chimique du colchique, T. 31, p. 248.
Petenkofer. — Solubilité des alcaloïdes dans le chloroforme, T. 34, p. 455.
Robiquet (E.). — Préparation de la codéine, T. 31, p. 10.
Rodgers et Girwood.—Recherche de la strychnine dans les empoisonnements, T. 32, p. 50.
Steveman. — Sur la strychnine, T. 30, p. 233.
Schwanert. — Recherches sur la leucine, T. 33, p. 437.
Sonnenschein. — Nouveau réactif pour les alcaloïdes, T. 33, p. 158.
Strecker. — Nouvelle base dans le liquide musculaire, T. 33, p. 367.
Sur la sarcine, T. 34, p. 454.
Tuttle. — Préparation de l'éthylamine à l'acide de l'urée, T. 33, p. 138.
Van-Praag.—Études toxicologiques sur l'aconitine, T. 29, p. 56.
Wry (De).—Recherches sur les alcaloïdes des quinquinas, T. 31, p. 183.
Recherches sur la strychnine dans les empoisonnements, T. 31, p. 328.
La huanoquine de Erdmann est de la cinchonine, T. 32.

(1859, 1860 et 1861, T. 35, 36, 37, 38, 39 et 40.)

Armand et Fleury. — Urate de quinine, nouveau sel soluble, T. 37, p. 404.
Bergauhrioux.— Action anesthésique du sulfate d'atropine, T. 39, p. 148.
Batka. — Sur la quinine brute.
Bill. — Nouveau réactif de la cinchonine, T. 35, p. 36.
Bourlier.— Sur le dosage du sulfate de quinine, T. 36, p. 34.
Boussingault. — Sur les flèches empoisonnées, T. 35, p. 76.
Bouchardat.—Empoisonnements par la morphine, T. 40, p. 464.
Clarck. — Fabrication de la quinine, T. 37, p. 469, et T. 40, p. 463.
Church et Oven. — Sur les bases organiques contenues dans la distillation de la houille, T. 39, p. 79.
Debize. — Préparation de la nicotine, T. 38, p. 281.
Dannecy. — Sur l'emploi des alcalis pour obtenir les principes actifs des végétaux, T. 35, p. 200.
Faget. — Observations sur la quinométrie, T. 37, p. 13.

Fleury. — Sur la quinométrie. T. 37, p. 165.
Forster et Matthiessen. — Sur la nicotine, T. 40, p. 75.
Guignet. — Recherches sur la fuschine, T. 37, p. 268.
Guillermond et Glenard. — Quinométrie, T. 37, p. 5, et T. 41, p. 40.
Gundermann. — Dosage des alcaloïdes dans les extraits, T. 37, p. 475 et T. 38, p. 170.
Gmelin. — Sur la constitution de la solanine, T. 36, p. 68.
Greville (W.) — Sur le bleu de cinchonine, T. 39, p. 307.
Hancock. — Sur le poison des flèches, T. 35, p. 76
Josephy. — Produits de la décomposition de l'azotate de tétréthylammonium, T. 37, p. 463.
Larquet. — Empoisonnements par le datura stramonium, T. 40, p. 505.
Lefort. — Étude sur la morphine, T. 40, p. 97.
Lipowitz. — Empoisonnement par la conicine, T. 37, p. 238.
Martin Saint-Ange.— Empoisonnement par la jusquiame noire, T. 39, p. 290.
Michel Lévy. — Effets physiologiques du sulfate de cinchonine, T. 37, p. 458.
Mène. — Sur un nouveau réactif de l'aniline, T. 39, p. 293.
Niemann et Wœhler. — Sur l'alcaloïde du coca, T. 58, p. 167.
Pettenkoffer — Solubilité de divers alcaloïdes dans les huiles grasses, T. 35, p. 394.
Perkins. — Préparation du violet d'aniline, T. 37, p. 339.
Phipson. — Présence de l'aniline dans certains champignons, T. 38, p. 185.
Rabourdin. — Nouveau procédé d'extraction de la quinine et dosage des quinquinas, T. 39, p. 408.
Schuchard. — Effets physiologiques de l'aniline, T. 40, p. 508.
Scherer. — Sur les alcaloïdes de l'organisme, T. 38, p. 471.
Schawarz. — Bêtacinchonine, nouvel alcaloïde du quinquina, T. 38, p. 380.
Staldschmidt. — Sur la brucine et la strychnine, T. 37, p. 228.
Strecker. — Transformation de la théobromine en caféine, T. 39, p. 305.
Taylor. — Note sur la nicotine, T. 36, p. 206.
Will. — Combinaison de la nicotine avec le chlorure de benzoïle, T. 40, p. 75.
Witstein. — Sur la métamorphine, nouvel alcaloïde de l'opium, T. 40, p. 152.

Wry (de). — Nouveau réactif des alcaloïdes, T. 38, p. 169.
Zwenger et Kind. Sur la solanine, T. 35, p. 467.

1862, 1863, 1864, T. XC à XXXXVI.

André. — Action de l'acide chromique sur les alcalis végétaux, T, 41, p. 341,

Alluard et Devry. — Pouvoir rotatoire de la quinine, T. 46, p. 192.

Behier. — Contributions à l'histoire chimique de la narcéine, T. 46, p. 301.

Bernard (Cl.). — Recherches expérimentales sur les alcalis de l'opium, T. 46, p. 241.

Bietti. — Sur l'aribine, nouvel alcaloïde, T. 31, p. 446.

Bolley. — Fabrication du rouge d'aniline au moyen de l'acide arsénique. T. 44, p. 91.

Boudet. — Thèse de Hottot sur l'aconitine, T. 45, p. 304.

Carey Lea. — Préparation facile de la méthylamine et de l'éthylamine, T. 42, p. 74.

Commaille et Millon. — Variations observées dans l'hydratation du sulfate de quinine, T. 42, p. 377.

Engelhardt. — Sur un alcaloïde volatil de la digitale, T. 43, p. 423.

Erdmann. — Réactions caractéristiques de quelques alcaloïdes vénéneux, T. 41, p. 167.

Sur une base organique dérivée du valéral, T. 46, p. 463.

Freirichs. — Empoisonnement par l'upas teinté, T. 45, p. 17.

Gallavardin. — Empoisonnement par des feuilles de tabac, T. 46, p. 198.

Graham. Séparation de la strychnine par la dialyse, T. 41, p. 327.

Guibourt. — Opium et dosage de la morphine, T. 41, p. 177 et 97.

Gubler. — Action thérapeutique de l'aconitine, T. 46, p. 66.

Hess. — Combinaison de la quinine avec l'essence d'anis, T. 44, 267.

Sur le sulfate de quinine, T. 41, p. 92; — cinchonine, T. 42, p. 529.

Hoffmann. — Nouveau procédé pour la préparation de l'aniline, T. 44, p. 90.

Horsley. — Sur une réaction particulière de la morphine, T. 44, p. 456.

Hottot. — Thèse sur l'aconitine. T. 45, p. 304, et T. 44, p. 130.
Kraut. — Sur l'atropine, T. 35, p. 282.
Mills. — Sur la spartéine, T. 43, p. 332.
Lossen. — Sur la cocaïne, T. 41, p. 357.
Loiseau. — Préparation du sulfate d'atropine cristallisé, T. 44, p. 132.
Malha. — Sur l'hydrastine, T. 46. p. 103.
Mayer. — Dosage des alcaloïdes végétaux, T. 46, p. 124.
Muller. — Sur la production de la toluidine, T. 46, p. 310.
Palm. — Nouveau caractère distinctif de la quinine et de la cinchonine, T. 45, p. 459.
Procter. — Extraction de l'atropine de la racine de belladone, T. 43, p. 384.
Pfeiffer. — Sur l'atropine, T. 45, p. 282.
Reichardt. — Découverte d'un alcaloïde volatil dans la mercuriale, T. 43, p. 384.
Schacht. — Sur le dosage de la quinine dans le quinquina calysaya, T. 46, p. 41.
Strecker (H). — Oxycinchonine, isomère de la quinine, T. 44, p. 265.
Trapp. — Sur une réaction particulière de la vératrine, T. 44, p. 256 et 498.
Tschepke. — Empoisonnements par l'acétate de morphine et le nitrate de strychnine, T. 42, p. 260.
Schiff. — Couleurs d'aniline, T. 45, p. 110.
Tuson. — Alcaloïde du ricin et du coton, T. 46, p. 72.
Vincent. — Recherches de la morphine et de l'opium, T. 44, p. 294.
Wicke. — Présence de la triméthylamine dans les plantes, T. 43, p. 506.

Quatrième série.

(1865 à 1868, T. 1 à 6.)

Bernelot Mœns. — Contenance en alcaloïde de la graine du strychnos tieute, T. 4, p. 155.
Bert. — Séparation des sels de strychnine par l'acide phénique, T. 5, p. 56.
Braun. — Nouveau réactif pour déceler l'acide nitrique, T. 6, p. 157.
Brimmeyer. — Résidu de la fabrication des couleurs d'aniline, T. 5, p. 471.

FIN.

Paris. – Imprimerie de Cusset et Ce, rue Racine, 26.

